

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger MÉRIGOUX

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES EFFETS MÉCANIQUES
ET PHYSIQUES DE CERTAINES COUCHES MINCES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 JUIL. 1938 devant la Commission d'examen.

MM. H. BÉNARD, *Président.*

H. VILLAT
E. DARMOIS } *Examineurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, Boulevard Pasteur, Paris (XV^e)

1938

SÉRIE A, N° 1822

N° D'ORDRE : 2689

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger MÉRIGOUX

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES EFFETS MÉCANIQUES
ET PHYSIQUES DE CERTAINES COUCHES MINCES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 JUIII 1938 devant la Commission d'examen.

MM. H. BÉNARD, *Président.*

H. VILLAT
E. DARMOIS } *Examineurs.*

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, Boulevard Pasteur, Paris (XV^e)

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Emile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN . . .	T	Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	De BROGLIE . . .	T	Théories physiques.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physiques.	P. JOB		Chimie générale.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE . . .		Physique du Globe.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	COMBES	T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM . .	T	Botanique.	PÉRÈS		Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY . .	T	Pétrographie.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
A. DENJOY	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH . . .	T	Physique.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT	T	Physique théorique et Physique céleste.	CROZE		Recherches Physiques.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. DEBIERNE	T	Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	VALIRON		Mathématiques générales.
L. DUNOYER		Optique appliquée.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND .	T	Botanique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER . . .	T	Chimie biologique.	F. PERRIN		Théories physiques.
ROBERT-LÉVY	T	Physiologie comparée.	VAVON		Chimie organique.
E. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).	G. DARMOIS		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Henri VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON	T	Biologie maritime.
Ch. JACOB	T	Géologie.	AUBEL		Chimie biologique.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.	J. BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .		Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON . . .	T	Astronomie.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS .	T	Chimie organique.	CABANNES		Enseignement de Physique.
			GRASSÉ		Biologie animale (P. C. B.).
			PRÉVOST		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MA FEMME

A MONSIEUR JEAN-JACQUES TRILLAT

Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon

Hommage respectueux et reconnaissant.

RECHERCHES SUR QUELQUES EFFETS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES DE CERTAINES COUCHES MINCES

AVANT-PROPOS

Le présent travail a pour origine l'observation d'une série de phénomènes capillaires dus à la présence de molécules grasses adsorbées à la surface d'un liquide en mouvement.

Un phénomène de ce genre a déjà été décrit avec précision par H. Labrouste dans sa thèse et utilisé par cet auteur au cours d'études physico-chimiques sur les couches monomoléculaires.

Bien que la présente étude fasse intervenir des problèmes d'affinités chimiques, nous n'avons pas voulu faire ici œuvre de physico-chimiste ; nous nous sommes simplement attaché à observer systématiquement les phénomènes en question et à tirer au clair leur mécanisme. Nous avons cependant été conduit, dans la deuxième partie de ce travail, à quitter les surfaces liquides pour les surfaces solides et à faire jouer un rôle plus important aux questions de physique moléculaire.

Comme nous aurons à utiliser les connaissances acquises jusqu'à ce jour sur les couches monomoléculaires, nous commencerons par en rappeler les principales propriétés.

A la fin de chaque chapitre seront rassemblées les références bibliographiques relatives aux auteurs qui y seront cités.

PREMIÈRE PARTIE

COUCHES MONOMOLÉCULAIRES ET MOUVEMENTS SUPERFICIELS DES LIQUIDES

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Cohésion, tension superficielle.

A l'état liquide, les molécules d'un corps se comportent comme des particules en contact immédiat. Elles peuvent se mouvoir ; mais une molécule de l'ensemble ne peut s'écarter de ses voisines sans qu'un choc convenablement appliqué lui communique l'énergie nécessaire à cette libération. Lorsque par condensation une molécule de vapeur vient heurter la surface du liquide en présence, il se produit une sorte d'accrochage de cette molécule par toutes les molécules du liquide situées à l'intérieur d'une sphère qui a son centre sur la molécule heurtante et dont le demi-rayon est appelé *rayon d'action moléculaire*.

A la surface libre d'un liquide, deux actions s'opposent : l'*agitation thermique*, qui tend à projeter au loin les molécules superficielles, et la *cohésion*, qui s'oppose à cette dispersion. Lorsque la pression de vapeur et la température sont telles qu'il y a équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur d'un même corps, c'est qu'en réalité le nombre des molécules arrachées à la surface libre du liquide est égal au nombre des molécules qui, dans le même temps, viennent s'intégrer à la phase liquide.

Du fait de l'existence des forces de cohésion, on ne peut, sans dépenser du travail, scinder en deux parties une masse liquide : c'est pourquoi toute surface libre de liquide représente une énergie γS , S étant l'aire de cette surface et γ son énergie superficielle par unité de surface.

Pour augmenter de ΔS la surface libre d'un liquide d'énergie superficielle γ , il faut dépenser un travail $\gamma \Delta S$; si cette surface est limitée par un contour matériel (paroi du récipient par exemple), on ne peut déformer ce contour sans dépenser ou recueillir un certain travail, selon que la surface libre s'en trouve augmentée

ou diminuée. Tout se passe donc comme si une force s'exerçait sur chaque élément δl du contour, sa mesure étant précisément $\gamma \delta l$; elle est dirigée tangentiellement à la surface libre du liquide. Pour cette raison, γ est appelée la *tension superficielle* du liquide. Elle est indépendante de la forme de la surface libre et de sa déformation. Cette différence essentielle d'avec les tensions régnant dans une membrane réelle provient de ce qu'une surface liquide se *réorganise constamment* et est de structure identique en chacun de ses points. La tension superficielle étant constante et dirigée toujours tangentiellement à la surface libre, les *angles de raccordement* jouent un rôle essentiel dans l'équilibre d'un système capillaire.

La surface libre d'un liquide est dans un état stable si elle représente un minimum d'énergie, c'est-à-dire si elle-même est minimum : loi qui prévaut sur celles de l'hydrostatique pour les phénomènes à petite échelle, où les actions de surface l'emportent sur les actions de volume. Si l'on déforme la surface libre d'un liquide à partir d'une position d'équilibre, elle tend à reprendre cette position. Si cette déformation se propage, elle propagera en même temps une certaine quantité d'énergie : un train de rides capillaires à la surface de l'eau représente de l'énergie qui se déplace.

Lorsque l'on met en contact 1 centimètre carré de la surface d'un liquide avec 1 autre centimètre carré de surface du même liquide, il y a un travail W des forces de cohésion, en même temps que disparition de 2 centimètres carrés de surface libre et mélange des deux fractions du même liquide. On a :

$$W = \gamma + \gamma = 2 \gamma.$$

W est appelé *travail de cohésion*.

Adhésion, tension interfaciale.

Mettons 1 cm² de la surface d'un liquide A, de tension superficielle γ_A , en contact avec 1 cm² de la surface d'un autre liquide B de tension γ_B : il se produit un travail W_{AB} des forces d'adhésion (c'est-à-dire de cohésion entre corps dissemblables).

Si les deux liquides ne se mélangent pas, il subsiste une surface de séparation ayant des propriétés analogues à celles d'une surface libre : elle admet des configurations d'équilibre, elle peut propager des perturbations d'origine mécanique et elle exerce des tractions sur des contours matériels ; bref, elle représente une certaine *énergie interfaciale* γ_{AB} qui n'a pas été détruite dans l'adhésion, alors que les surfaces libres ont disparu.

Le travail W_{AB} d'adhésion s'exprime donc par la formule de Dupré :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}.$$

Le nombre γ_{AB} représente également la *tension interfaciale*, qui se mesure par

des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour mesurer la tension superficielle.

Si une goutte du liquide A surnage à la surface du liquide B, les contours de cette goutte sont des points triples, où coexistent le liquide A, le liquide B et l'air. La

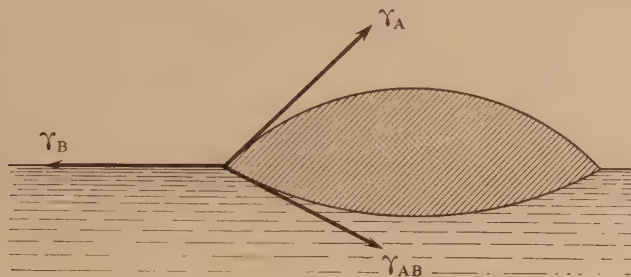


FIG. 1.

figure 1 représente cette configuration, qui ne peut exister que si un équilibre est possible entre les trois forces γ_A , γ_B et γ_{AB} , et en particulier si :

$$\gamma_B < \gamma_A + \gamma_{AB}.$$

Du point de vue moléculaire, il suffit d'écrire cette relation sous la forme :

$$\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} < 2\gamma_A,$$

ou encore :

$$W_{AB} < W_A,$$

pour voir que dans ce cas la cohésion entre les molécules du liquide A l'emporte sur l'adhésion (A, B) et pour comprendre que le liquide A reste en masse. C'est le cas de l'huile de paraffine sur de l'eau. Par exemple à 25° C :

Huile de vaseline	$\gamma_A = 32,0$ dynes
Eau	$\gamma_B = 74,2$ » (Harkins)
A l'interface	$\gamma_{AB} = 47,0$ »

On a donc : $W_A = 2 \gamma_A = 64$ et $W_{AB} = 32 + 74,2 - 47 = 59,2$; la cohésion de l'huile de vaseline l'emporte et celle-ci reste en lentille massive à la surface de l'eau.

Étalement ; couches monomoléculaires.

Si l'on dépose une goutte d'acide oléique à la surface de l'eau, il en est tout autrement que pour un carbure paraffinique.

On a en effet :

Acide oléique	$\gamma_A = 31$
Eau	$\gamma_B = 74,2$
A l'interface	$\gamma_{AB} = 12$

Il n'y a donc pas d'équilibre possible ; la cohésion au sein de l'acide oléique ($W_A = 62$) est supplantée par l'adhésion à l'interface ($W_{AB} = 74,2 + 31 - 12 = 93,2$). Au cours du mouvement qui s'ensuit, il se fait une sorte de clivage au sein de l'acide qui s'étale indéfiniment. Lorsque l'on observe ce phénomène, on a en effet l'impression que quelque chose s'éloigne encore plus vite que les limites de la goutte : ce sont les molécules d'acide oléique qui sont arrachées de la masse et communiquent à la surface de l'eau une sorte de frémissement.

Jusqu'ici nous avons supposé l'existence d'un interface et la non-miscibilité du liquide A dans le liquide B : dans ce cas, les molécules de A ne peuvent que demeurer, au cours de l'écoulement, à la surface de B et y former une couche de plus en plus mince, jusqu'à être monomoléculaire. Cette condition de non-miscibilité n'est du reste pas nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire ; il suffit que l'addition de A abaisse la tension superficielle de B pour qu'un excès de concentration Γ du corps A apparaisse à la surface. Si C est la concentration dans la masse et γ la tension superficielle, il existe entre ces grandeurs la relation de Gibbs-Thomson :

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}.$$

Langmuir a montré que cet excès superficiel *était réellement une couche monomoléculaire d'adsorption* en équilibre statistique avec la partie dissoute et que la concentration superficielle Γ était telle que :

$$\Gamma = \frac{\gamma - \gamma'}{R T},$$

γ' étant la tension abaissée.

Les couches minces de molécules grasses étendues à la surface de l'eau ont été étudiées par de nombreux physiciens : Lord Rayleigh [1], en observant l'arrêt des mouvements du camphre à la surface de l'eau lorsque celle-ci se trouve souillée par un corps gras, dégagea la notion de couche *monomoléculaire* et Agnès Pockels [2], imaginant de rassembler les molécules grasses de la couche monomoléculaire au moyen d'une bandelette de papier paraffiné, introduisit la notion de *pression superficielle*.

Plus tard, Langmuir [3] émit l'hypothèse de l'*orientation* moléculaire au sein d'une couche mince et Devaux [4], en saupoudrant de talc la surface de l'eau, donna un procédé d'une grande élégance pour étudier la superficie et l'extension des couches monomoléculaires.

Nous allons rappeler maintenant les principaux résultats qui ont été obtenus sur les couches minces.

Pression superficielle ; détente isotherme.

La présence d'une couche monomoléculaire à la surface de l'eau abaisse sa tension superficielle γ ; Agnès Pockels [2] la première considéra cet abaissement comme la résultante de la tension de l'eau pure et de la pression superficielle p existant au sein de la couche mince assimilée à un fluide à deux dimensions : $\gamma - \gamma' = p$. Depuis lors, les physiciens ont une fois pour toutes égalé l'abaissement de tension à la pression superficielle (1). Cette pression augmente effectivement avec la concentration superficielle et la relation entre ces deux quantités a donné

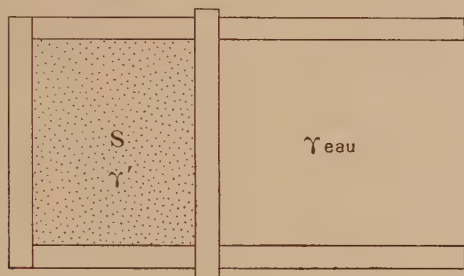
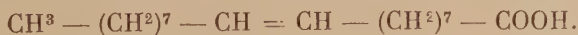


FIG. 2.

lieu à des mesures d'une extrême précision. Langmuir [3] imagina une sorte de piston à deux dimensions, qui fut perfectionné par Marcelin [6], Adam et Jessop [7], Guastalla [5], etc. Ces physiciens atteignirent la sensibilité de 0,001 dyne par centimètre. L'appareil se compose essentiellement de quatre bandelettes de papier ou de mica paraffiné, limitant une aire rectangulaire à la surface de l'eau. Une des bandelettes peut se translater normalement à elle-même (fig. 2) et jouer ainsi le rôle de piston mobile, par rapport aux trois autres ; elle peut de ce fait rassembler dans une aire variable les molécules grasses se trouvant à la surface de l'eau. On est alors obligé, pour maintenir en place la bandelette servant de fond au corps de pompe, d'exercer une force qui, divisée par la longueur de la bandelette, donne la mesure de la pression superficielle régnant au sein de la couche grasse ainsi comprimée.

On peut résumer ainsi qu'il suit les résultats obtenus par ces auteurs en prenant pour exemple une couche monomoléculaire d'acide oléique adsorbé à la surface de l'eau. Nous aurons à revenir souvent au cas de cet acide, dont la formule est :



(1) Cependant J. Guastalla [5] a remarqué que cette identification n'était pas évidente une réorganisation des molécules sous-jacentes du support liquide pouvant avoir lieu avec l'adsorption.

La bandelette-piston de Langmuir étant supposée voisine du fond du corps de pompe, déposons une très petite goutte d'acide oléique à la surface de l'aire S ainsi restreinte ; on sait que de celle-ci s'éparpillent des molécules d'acide qui vont former à l'entour un pavage monomoléculaire à la surface de l'eau. Ce pavage est *saturé*, c'est-à-dire en état d'équilibre avec un excès de matière constitué par la gouttelette. Si l'on augmente l'aire S disponible en déplaçant la bandelette, on constate que la gouttelette continue sa dispersion en pavage monomoléculaire



FIG. 3.

jusqu'à sa disparition complète. Pendant cette extension, la pression superficielle p est restée constamment égale à 30 dynes ; c'est-à-dire que si l'on trace la courbe représentant la variation de p en fonction de la variation de S (fig. 3), on obtient d'abord un segment de droite horizontal AB.

Augmentons encore l'aire S disponible à partir de S_B : le nombre des molécules du pavage est maintenant invariable et chaque molécule a une plus grande place à sa disposition ; tout en restant *jointives*, elles peuvent donner de plus en plus libre cours à leur agitation thermique, tandis que la pression superficielle tombe rapidement jusqu'à la très faible quantité 0,1 dyne/centimètre.

La surface S_C est à ce moment sensiblement égale à $2 S_B$ et il semble que l'on

soit arrivé à la limite des forces de cohésion ; si après cela on augmente encore S , on se trouve en présence d'une sorte de palier CD (vaporisation), après lequel la pression p diminue hyperboliquement jusqu'à zéro lorsque S augmente indéfiniment. Pour $S = S_D$, on est en effet en présence d'un gaz à deux dimensions, dont les molécules ne se touchent plus : *le talc répandu à la surface comme l'a imaginé Devaux ne révèle pas de mouvement d'ensemble* : les molécules ne sont plus jointives, il faut souffler sur la surface de l'eau pour rassembler à nouveau les molécules grasses en une nappe à molécules jointives, cette nappe étant rendue visible par le talc qu'elle supporte ; si la cuvette est noire, on distingue une plage blanche à bord net se détachant sur un fond noir.

Toutes ces opérations de détente sont réversibles, depuis la couche ultradiluée jusqu'à l'excès de matière formant, d'après l'expression de Marcelin [8], les « yeux du bouillon ».

Orientation des molécules adsorbées. Effet électrique des couches minces.

Langmuir [3] a émis le premier l'hypothèse de l'orientation moléculaire au sein d'une couche mince adsorbée. Selon ce physicien, l'extrémité COOH d'une molécule d'acide gras saturé, par exemple, est hydrophile, tandis que la chaîne aliphatique ne présente que peu ou pas d'affinité pour elle. Une telle molécule tend donc à se placer à la surface de l'eau, le groupe COOH étant en contact avec elle, tandis que la chaîne aliphatique est maintenue hors de la masse liquide. Cette hypothèse rejoint du reste celle de Jean Perrin [9] sur la structure des lames de savon.

Là encore une belle expérience de Devaux [10] montre clairement la réalité de l'orientation moléculaire : si on laisse se refroidir au contact de l'eau une masse d'acide gras fondu, le « gâteau » ainsi produit présente deux faces dont les propriétés sont distinctes : la face refroidie au contact de l'air n'est pas mouillable par l'eau, tandis que celle qui a été refroidie au contact de l'eau l'est parfaitement. Le refroidissement brusque a surpris les molécules dans leurs positions orientées où elles tournaient vers l'eau leur groupe hydrophile COOH .

Les rayons X peuvent d'ailleurs déceler cette orientation, ainsi que celle qui règne dans une couche mince étalée par exemple à la surface du mercure (J. J. Trillat [11]).

Lorsqu'une couche monomoléculaire d'acide gras recouvre la surface de l'eau, les molécules grasses sont donc orientées et tournent toutes leur groupe COOH vers l'eau ; quant à la chaîne aliphatique, elle possède une plus ou moins grande mobilité selon que la concentration superficielle est plus ou moins grande. Dans le cas d'une couche saturée, les molécules sont coincées les unes contre les autres, ainsi que le schéma 1 de la figure 4 les représente ; ce cas correspond au palier AB de saturation dans la courbe de la figure 3.

Si l'on détend la couche ainsi saturée, chaque molécule trouve à sa disposition une place plus grande et peut donner de plus en plus libre cours à son agitation thermique (schéma II, fig. 4) : ce cas correspond à la branche BC de détente.

Enfin dans la région DE des molécules non jointives, la chaîne aliphatique est libre et peut vraisemblablement aller, sous l'influence des forces de Van der Wals, jusqu'à se poser sur l'eau, à plus forte raison si elle présente une affinité pour celle-ci par un de ses points (double liaison par exemple).

La légère *ellipticité* de la lumière réfléchie par une surface d'eau portant une

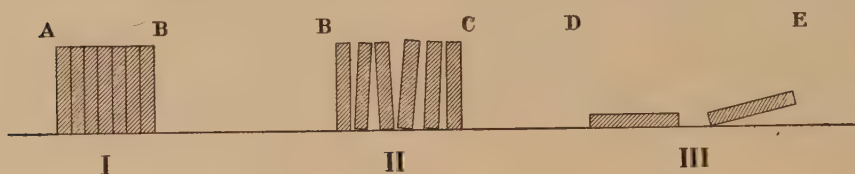


FIG. 4.

couche monomoléculaire (Bouhet [12]) confirme du reste sa présence, tandis que son orientation est confirmée par *l'effet électrique des couches minces*.

Kenrick [13] observa, en 1896, que l'addition d'une substance organique, capable d'abaisser la tension superficielle d'une solution, était également capable d'affecter la différence de potentiel de passage régnant à l'interface liquide-air.

Guyot [14] en 1924 et d'autres à sa suite (Frumkin [15], Shulman et Rideal [16], Adam [7] et Harding, Dervichian [17]) poursuivirent l'étude de ce phénomène qui confirme, lui aussi, l'hypothèse de l'orientation moléculaire au sein des couches minces. Chaque molécule orientée possède un moment électrique et leur ensemble est tel que la couche monomoléculaire équivaut à une couche double électrisée de Helmholtz. L'étude de l'effet électrique de cette couche peut être poursuivie en fonction de la pression superficielle et renseigner ainsi sur la position moyenne des longues chaînes demeurant hors du liquide support.

Effets mécaniques des couches minces.

Les actions mécaniques que peuvent produire les couches minces sont connues depuis l'antiquité, puisque dès cette époque le « filage » de l'huile à la surface de la mer était utilisé par les marins pour calmer la fureur des vagues.

Nous avons vu que c'est au moyen d'une action mécanique (l'arrêt des mouvements du camphre) que Lord Rayleigh [1] décela l'existence des couches d'huile invisibles et une action du même ordre produit le phénomène décrit par Labrousse [18]. Cet auteur a remarqué que lorsque le mouvement de l'eau, ou l'action du souffle, rassemblait des molécules adsorbées en une plaque à molécules

jointives, les bords de cette plaque étaient rendus visibles par une courbure de la surface de l'eau. Cette courbure peut du reste jouer le rôle de dioptré et focaliser les rayons d'une source lumineuse ponctuelle sur le fond du récipient ; on y voit alors une ligne brillante, qui permet une photographie des dimensions exactes de la plaque adsorbée.

Ainsi que l'a fait remarquer M. Devaux, lorsqu'on mélange à de l'eau un peu d'encre et qu'à la surface de cette eau on produit une expansion superficielle rapide d'un corps gras, on remarque (si la nappe d'eau est mince et grâce à la présence de l'encre) que les couches sous-jacentes sont entraînées par l'expansion superficielle ; il y a donc *frottement* entre la couche monomoléculaire et son support liquide. Plusieurs expérimentateurs (Landt et Volmer [19]) ont du reste tenté de relier cette question au problème, traité par Blazius [20], du frottement entre une plaque rectangulaire plane et un courant parallèle à cette plaque. En intégrant les équations par une méthode d'approximation, Blazius arrive à évaluer l'épaisseur de la couche limite et calcule de ce fait la traction que produit le courant sur la plaque.

Les molécules adsorbées agissent de plus les unes sur les autres dans les mouvements de la couche, qui possède ainsi une viscosité propre.

Cette viscosité est actuellement étudiée par Dervichian et Joly [22] au moyen d'écoulement, par différence de pression superficielle, dans des canaux à deux dimensions. Dans un tel écoulement on voit également agir la viscosité du support liquide par l'intermédiaire du frottement à l'interface couche-support.

Woog [21] a utilisé ce frottement entre couche et support pour évaluer la proportion des molécules actives contenues dans une huile ; il mesure pour cela, dans une longue gouttière, la rapidité d'avancement du front des molécules grasses lors de l'expansion superficielle de l'huile à étudier.

C'est à cette question du frottement entre couche monomoléculaire et liquide support que nous serons ramené au cours de l'interprétation mécanique des phénomènes qui vont être décrits.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux :

- H. BOUASSE. — Capillarité.
A. MARCELIN. — Solutions superficielles.
P. WOOG. — Contribution à l'étude du graissage.
N. K. ADAM. — The Physics and Chemistry of Surfaces.

* * *

1. Lord RAYLEIGH. — *Proceedings of the Roy. Soc.*, t. 47 (mars 1890) et *Philosophical Magazine*, 5^e série, t. 48 (1899).
2. Agnès POCKELS. — *The Nature*, 43, 437 (12 mars 1891).
3. L. LANGMUIR. — *Journal American Chem. Soc.*, 39, p. 1868 (1917).

4. H. DEVAUX. — Recherches sur les lames très minces, liquides ou solides. *Proc. verb. Soc. Phys. de Bordeaux*, nov. 1903. — Comparaison de l'épaisseur critique des lames très minces avec le diamètre théorique de la molécule. *Proc. Verb. Soc. fr. Phys.*, année 1904, p. 24.
 5. J. GUASTALLA. — *C. R.*, t. 196, p. 1376 (8 mai 1933) et t. 197, p. 307 (24 juillet 1933).
 6. A. MARCELIN. — *C. R.*, t. 1, p. 38 (1921).
 7. N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proceedings of the Royal Society*, V, 110, p. 423 ; V, 112, p. 362 ; V, 112, p. 376 (1926) et V, 117, p. 532 (1928).
 8. A. MARCELIN. — Solutions superficielles.
 9. J. PERRIN. — *Soc. de Chimie-Physique*, 12 mars 1913. — La stratification des lames liquides. *Ann. de Phys.*, 9^e série, t. 10, p. 160 (1918).
 10. H. DEVAUX. — Sur la mouillabilité des surfaces solides et sur l'orientation des molécules superficielles. *Soc. française de Physique*, n° 192 (1923).
 11. J. J. TRILLAT. — Rayons X et Composés organiques à longue chaîne. *Ann. de Physique*, juill.-août 1926. — Etude au moyen des rayons X des orientations superficielles par la méthode de la goutte tangente. *J. de Physique*, 32, janvier 1929.
 12. BOUHET. — Polarisation elliptique par réflexion. *Annales de Physique*, 10^e série, t. 15, p. 5 (1931).
 13. B. KENRIK. — La chute de potentiel entre liquide et gaz. *Z. für Phys. Chem.*, t. 19, p. 625 (1896).
 14. GUYOT. — Effet Volta métal-électrolyte et couches monomoléculaires, thèse n° 1821, Paris, 1924.
 15. FRUMKIN. — *Zeit. Phys. Chem.*, 116, 486 (1925).
 16. SHULMAN et RIDEAL. — *Proc. Soc. Roy.*, A, vol. 130, p. 259 (1931).
 17. DERVICHIAN. — *Annales de Physique*, 11^e série, t. 8 (1937), p. 361.
 18. H. LABROUSTE. — Transformations moléculaires dans les couches minces à la surface de l'eau. *Annales de Physique*, 9^e série, t. 14, p. 614 (1920).
 19. LANDT et VOLMER. — *Z. f. Phys. Chem.*, t. 122 (1926), p. 398.
 20. BLAZIUS. — *Z. für Math. Phys.*, t. 56, p. 13 (1905).
 21. P. WOOG. — Contribution à l'étude du graissage, p. 85.
 22. DERVICHIAN et JOLY. — *C. R.*, t. 204, 1318 (3 mai 1937).
-

CHAPITRE II

RUISSELLEMENT LE LONG D'UNE PAROI

Cas d'un liquide incolore.

Dans un flacon de verre ordinaire dont la contenance est d'environ 1 litre et dont la paroi est assez régulièrement transparente pour permettre une bonne observation des phénomènes se déroulant à l'intérieur, mettons environ 250 centimètres cubes d'eau dont nous préciserons plus loin l'état de pureté ; agitions quelques secondes et reposons le flacon sur une table.

Selon l'état de propreté intérieure du flacon, plusieurs cas peuvent être observés. On sait en effet que si la paroi de verre n'a pas été préalablement nettoyée avec soin, l'eau ne la mouille qu'imparfaitement ; la pellicule qui d'abord la recouvre entièrement se disloque et donne naissance à de larges plaques d'eau, qui se contractent rapidement et finissent par retomber en gouttes au fond du flacon.

Si, au contraire, l'intérieur du flacon a été au préalable soigneusement nettoyé, l'eau mouille continuellement la paroi et ruisselle contre celle-ci en abandonnant contre sa surface une pellicule liquide, qui s'amincit de plus en plus par suite de l'écoulement de l'eau vers le fond du récipient. C'est alors que l'on peut observer parfois (pour des raisons qui seront précisées plus loin) le phénomène suivant :

Une sorte d'anneau se détache du rebord de la nappe liquide du fond et s'élève le long de la paroi, pour s'immobiliser le plus souvent à une certaine hauteur. Cet anneau semble constitué par une brusque courbure de la surface du liquide qui ruisselle contre le verre. Une telle discontinuité dans une surface réfringente entraîne une déviation locale des rayons lumineux, qui peut s'observer directement moyennant quelques précautions d'éclairage.

On rend le phénomène particulièrement visible en s'approchant d'un mur blanc et lisse éclairé par le soleil et en y faisant se projeter l'ombre du flacon. La figure 5 représente cette expérience réalisée avec une éprouvette : on distingue l'ombre de l'anneau sous la forme d'une ellipse allongée située au dessus d'une bande noire qui est l'ombre portée de la surface libre du liquide.

Si l'on fait se balancer le liquide au fond du récipient, l'anneau se balance également de manière que son plan reste parallèle au plan de la surface du liquide. Dans ce mouvement, ses divers points restent à égale distance des points de la

circonférence qui limite la surface du liquide, comme s'il existait un lien rigide entre l'anneau et le liquide du fond.

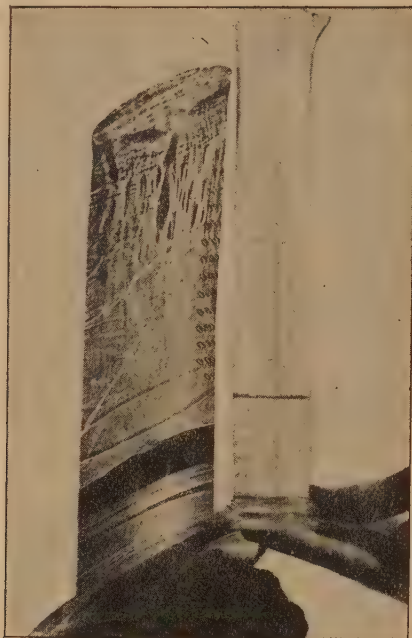


FIG. 5.

Cas d'un liquide coloré.

Pour se rendre compte de la nature de cette liaison, il suffit de colorer fortement l'eau pure avec du permanganate de potassium. Le phénomène apparaît alors sous sa vraie physionomie : l'anneau en question n'est que le rebord supérieur d'une gaine épaisse de liquide qui s'édifie peu à peu contre la paroi à partir de la nappe de liquide qui occupe le fond du flacon (R. Merigoux [1]). La figure 6 représente cette gaine environ 5 secondes après que le flacon a été agité.

L'uniformité de la teinte montre que l'épaisseur de cette gaine est régulière, tandis que l'intensité de cette teinte permet une estimation grossière de son épaisseur. Il suffit de la comparer à une portion du même liquide écrasée entre deux lames de verre séparées par une distance connue. On ne peut pas déterminer ainsi l'épaisseur exacte ; mais on peut se rendre compte qu'elle est, à coup sûr, comprise entre certaines limites. On trouve souvent que ces limites sont 1 et 2 dixièmes de millimètre.

Cette épaisseur se conserve jusqu'à ce que le rebord supérieur de la gaine ait



FIG. 6.



FIG. 7.

atteint une hauteur limite ; après quoi, cette gaine s'écoule dans le fond du récipient.

Le liquide qui constitue cette gaine provient uniquement de celui qui s'écoule le long de la paroi après agitation du flacon. On peut s'en rendre compte, par exemple, au moyen d'impuretés solides (poussières, talc), que l'eau peut véhiculer et que l'on a introduites à dessein. Tout se passe donc comme si l'eau était empêchée de rejoindre la masse liquide du fond et s'accumulait le long de la paroi. Du reste, cet édifice est séparé de la nappe inférieure par un étranglement, qui apparaît comme un cerle blanc limitant *vers le bas* la gaine colorée.

Dans le cas où ce phénomène se produit, la figure 7 représente la section qu'il faut attribuer à la couche de liquide qui ruisselle dans le flacon. On comprend alors la visibilité du rebord supérieur de la gaine qui, dans le cas du liquide incolore, apparaît comme un anneau. C'est bien une variation de courbure dans la surface qui le rend apparent.

Conditions d'obtention du phénomène.

Lorsque le flacon agité est rigoureusement propre et contient de l'eau distillée, elle-même rigoureusement propre, l'écoulement le long des parois ne présente aucune perturbation : l'eau ruisselle rapidement vers le fond et, si elle est colorée par du permanganate de potassium, on voit la couche mouillant le verre s'amincir peu à peu jusqu'à rendre la coloration insensible.

Une propreté aussi rigoureuse du liquide n'est pas nécessaire pour rendre l'écoulement normal. Dans un flacon bien propre, l'eau de ville, même trouble, ruisselle normalement, du moins pendant les premiers instants où elle se trouve dans le flacon.

Mais il suffit de laisser ce dernier débouché quelques heures, ou de toucher l'eau qui s'y trouve avec un doigt, pour que l'écoulement soit troublé et qu'apparaisse le bourrelet déjà décrit.

On peut à ce moment vérifier, par exemple en introduisant directement dans le flacon l'anneau de la balance à tension superficielle de Lecomte du Noüy, que la tension est fortement abaissée. De 74,2 dynes, on sait qu'il n'est pas rare que le contact des doigts la ramène à 63 dynes, par suite de l'extension à la surface de l'eau d'une couche de molécules grasses orientées. Il est alors facile de constater *que chaque fois qu'à la surface de l'eau se trouve adsorbée une couche monomoléculaire grasse* abaissant la tension superficielle, le ruissellement donne naissance au bourrelet en question.

Le phénomène est particulièrement net avec l'acide oléique et même l'oléate de sodium.

Dès que la balance à tension superficielle indique un abaissement d'une demi-dyne, ce qui correspond à une couche de molécules jointives non comprimées,

on voit apparaître un faible anneau après agitation du flacon. Pour de plus fortes contaminations, l'anneau s'élève rapidement jusqu'au haut du flacon et le phénomène peut même devenir si rapide qu'il en est presque invisible.

Si l'on touche la surface de l'eau avec un doigt humecté d'huile d'arachide et que l'on agite, la contamination est si forte que le ruissellement paraît huileux. Il faut rincer le flacon à grande eau pour revenir à un aspect normalement fluide ; l'anneau apparaît alors et l'écoulement ne redevient normal qu'après plusieurs

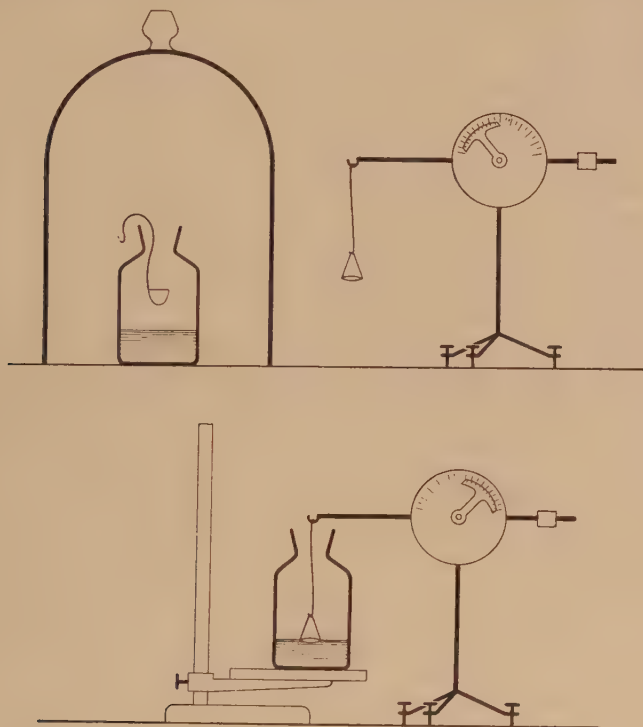


FIG. 8.

rinçages. Si l'eau est alors laissée dans le flacon quelques heures et que l'on agite ce dernier, l'anneau réapparaît : le verre qui était resté souillé a, dans ce cas, contaminé à nouveau la surface de l'eau.

C'est là un moyen très simple de connaître, sans même avoir à déboucher un flacon, si le liquide qu'il contient s'y conserve à l'état de propreté rigoureuse. C'est ainsi que dans un laboratoire, on peut constater que la plupart des liquides que l'on conserve en flacon sont souillés. Le phénomène est particulièrement observable dans les flacons d'acide nitrique concentré ; ce qui prouve d'une façon tout à fait simple qu'une couche monomoléculaire peut y subsister très longtemps ;

cela peut s'expliquer par l'orientation moléculaire, qui éloigne le corps de la molécule de l'agent susceptible de la détruire.

Influence de la viscosité.

Constatons d'abord que la seule augmentation de la viscosité est impuissante à produire le phénomène qui nous occupe. Il suffit pour cela d'ouvrir un paquet de sucre en morceaux et de prendre, au moyen de pinces flambées, quelques morceaux que l'on fait dissoudre dans un flacon contenant de l'eau rigoureusement propre. Après agitation, le ruissellement est lent et visqueux ; mais aucun anneau n'apparaît, aucune gaine ne s'édifie. Par contre, si l'eau est préalablement souillée ou encore si les morceaux de sucre ont été saisis avec les doigts, l'augmentation de la viscosité n'empêche pas l'édification de la gaine épaisse, mais le phénomène est plus lent et le bourrelet que constitue cette gaine de liquide est peu élevé et plus épais.

C'est ce qui se passe dans un flacon d'acide sulfurique concentré dans lequel on a versé quelques gouttes de benzine ayant dissous des corps gras. La benzine est rapidement détruite, tandis que les molécules grasses, qui le sont plus lentement, contaminent la surface de l'acide et l'on peut voir pendant quelques heures (après agitation du flacon) un bourrelet, rendu épais par la viscosité de l'acide, s'élever le long de la paroi. Après quoi, les molécules grasses sont détruites à leur tour et l'écoulement redevient normal.

L'augmentation de l'épaisseur du bourrelet en fonction de la viscosité sera examinée plus loin, au cours de l'interprétation mécanique de ces phénomènes.

Différents essais d'abaissement de la tension superficielle.

La perturbation du ruissellement étant produite par des corps abaissant la tension superficielle, il y a intérêt à se demander si l'on ne pourrait pas obtenir l'édification d'un bourrelet en abaissant la tension par d'autres moyens que la formation d'une couche monomoléculaire.

Or, nous avons vu plus haut, dans le cas de la dissolution du sucre, combien il est difficile d'incorporer un corps à l'eau propre sans souiller immédiatement celle-ci. Les divers essais que l'on peut faire font toujours ressortir cette difficulté. Il faut donc éviter un contact direct entre la masse du corps à incorporer et l'eau ; c'est-à-dire mettre celle-ci en contact avec la substance au moyen de la vapeur de cette dernière. C'est d'autant plus facile, dans le cas présent, qu'en général les corps volatils abaissent la tension de l'eau.

Il faut, bien entendu, pouvoir contrôler l'abaissement de tension au moyen de la balance à tension superficielle.

La figure 8 schématise la conduite de l'expérience, dont les manœuvres doivent être exécutées avec propreté et rapidité. Sous une cloche de verre, on place un flacon rempli d'eau au tiers environ, le tout rigoureusement propre, et l'on suspend dans le flacon un petit godet contenant le corps volatil, solide ou liquide, devant influencer sur la tension de l'eau. Le godet et le fil qui le supporte sont au préalable flambés et manipulés avec des pinces flambées. A proximité est placée la balance à tension superficielle, sur laquelle un mince fil de platine sert de rallonge à l'anneau qui doit plonger directement dans le flacon. La masse de cette rallonge modifie le réglage et un étalonnage préalable est nécessaire.

Lorsque l'on veut se rendre compte de l'abaissement de la tension de l'eau, on découvre rapidement le flacon en ôtant la cloche, on enlève le godet avec des pinces et on place le flacon sur un support dont la hauteur puisse varier, choisi de manière que l'anneau de la balance soit immédiatement en position de mesure. On effectue cette mesure le plus rapidement possible, après quoi on bouche le flacon dont le goulot est rodé, on l'agite et on observe le ruissellement.

Nous examinerons successivement le cas du camphre et celui de l'éther.

a) CAS DU CAMPHRE : il est naturel de choisir ce corps qui forme à la surface de l'eau une solution superficielle tout en se dissolvant dans la masse du liquide en quantité bien plus grande que ne le font les corps gras.

L'excès superficiel de camphre est donc en équilibre constant avec le reste du camphre dissous dans la masse.

Le tableau suivant représente un exemple de mesure de la tension de l'eau au bout d'un temps d'exposition de plus en plus long aux vapeurs de camphre.

0 minute	74,2 dynes	(T = 20° C)
28 minutes	73,6 »	»
6 heures	72 »	»
22 heures	70,2 »	»

On constate après agitation du flacon que le ruissellement n'est pas troublé, alors qu'un abaissement de tension de 1 dyne suffit, dans le cas des corps gras, à produire un phénomène de bourrelet très marqué.

Si le flacon est laissé débouché, la tension superficielle de l'eau remonte lentement : cela s'explique par l'évaporation du camphre dissous dans l'eau et prouve que, si l'opération est conduite proprement, il n'y a pas souillure par des vapeurs grasses. Un abaissement de tension dû à des molécules grasses subsiste en effet indéfiniment.

b) CAS DE L'ÉTHER : après 12 heures d'exposition aux vapeurs d'éther, la tension de l'eau passe de 74,2 à 65 dynes sans que l'écoulement, *observé en flacon bouché*, soit troublé.

Si le flacon est au contraire *débouché* et placé dans un courant d'air pour que

soit activée l'évaporation de l'éther, on voit s'élever contre la paroi *un bourrelet dont l'aspect est bien différent de celui qui s'observe dans le cas de la contamination par des corps gras*.

Tandis que ce bourrelet s'élève, des gouttes retombent vers le fond du flacon. Ce phénomène, *qu'il faut bien se garder de confondre avec celui que nous étudions*, est connu sous le nom de « perles de James Thomson » [2], ou encore de « vin capiteux des Hébreux ». On en connaît l'explication : l'évaporation rapide du corps volatil dissous enrichit en eau la nappe de liquide qui mouille la paroi ; la tension de cette nappe augmentant, d'autre liquide est attiré du fond et ce mouvement se poursuit pendant que des gouttes riches en eau ruissellent en sens inverse. Un tel phénomène, accentué par un climat chaud, dénote pour un vin une forte teneur en alcool : c'est pourquoi Salomon a dit : « Ne bois pas le vin lorsqu'il est rouge et qu'il remonte de lui-même dans la coupe » (Bible, Proverbes, chapitre XXIII, verset 31).

Cette distinction bien établie, on voit qu'un simple *abaissement* de tension superficielle est impuissant à produire les phénomènes qui nous occupent.

Influence de la paroi.

Pour qu'on puisse observer l'édification de cette gaine épaisse, il suffit que le liquide mouille suffisamment la paroi pour qu'un ruissellement ait lieu, pendant quelques secondes au moins, le long de celle-ci. Cette condition étant remplie, peu importe la nature de la paroi. On observe en effet, moyennant certaines modifications expérimentales, le phénomène dans des vases en verre, en porcelaine, en émail, en carton et même en quartz qui, on le sait, se comporte différemment du verre en présence des corps gras. *Cela montre qu'il faut chercher le mécanisme du phénomène non pas à l'interface liquide-paroi, mais à la surface libre du liquide contaminé.*

Autre cas de formation d'une nappe épaisse le long d'une paroi.

Flacon horizontal tournant.

Prenons un flacon cylindrique contenant une petite quantité d'eau, plaçons-le horizontalement et faisons-le tourner autour de son axe. Un moyen commode de réaliser cette expérience est d'introduire la base du flacon dans le mandrin d'un tour horizontal que l'on met en mouvement à raison de 1 tour par 1 ou 2 secondes. Si le flacon a 8 centimètres de diamètre, par exemple, cela représente une vitesse tangentielle de 12 à 24 cm/sec pour la paroi. Une telle vitesse se montre favorable à l'observation.

Les génératrices du cylindre de verre qui constitue le flacon sont parallèles au plan horizontal de la surface libre de l'eau située à l'intérieur.

Cette eau occupe ainsi un secteur cylindrique représenté en coupe par la figure 9.

Si la paroi et l'eau sont rigoureusement propres, on n'observe rien de plus que

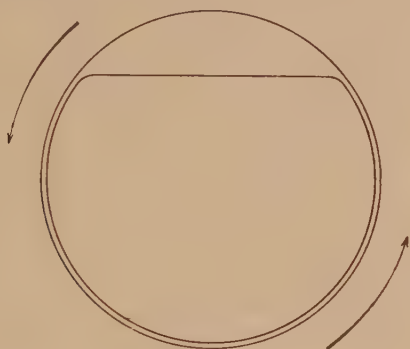


FIG. 9.

l'entraînement d'une pellicule d'eau par la partie montante de la paroi. Cette eau retombe dans la masse liquide restée immobile en accompagnant la partie descendante.

La figure 9 est encore valable pour représenter la coupe de l'eau en mouvement.

Si au contraire la surface de l'eau est contaminée par un corps gras susceptible de former une couche monomoléculaire, on voit se former contre la paroi *descen-*

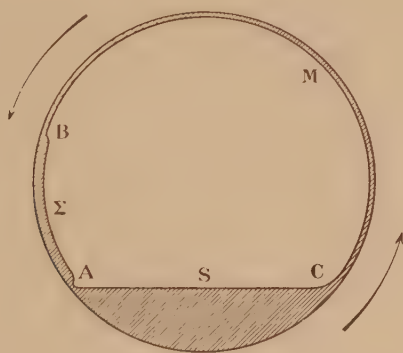


FIG. 10.

dante une sorte de ligne droite brillante parallèle aux génératrices du cylindre et restant immobile à plusieurs centimètres de distance de la nappe liquide du fond. En colorant fortement l'eau, on s'aperçoit que cette ligne n'est que le front supérieur d'un bourrelet large et plat, qui s'est édifié contre la paroi descendante et

qui est séparé de la masse d'eau du fond par un étranglement (R. Méricoux [1]).

La figure 10 représente le profil que l'on est conduit à attribuer à la surface de l'eau située dans le flacon en rotation si celle-ci est contaminée.

Ce profil est invariable si la vitesse de rotation du flacon est uniforme. Si cette dernière varie, la hauteur du bourrelet varie *en sens inverse*.

Au cours de cette expérience qui présente un caractère de continuité favorable à l'observation, on peut, par le goulot resté ouvert, projeter, en soufflant, du talc à l'intérieur du flacon. On voit alors celui-ci paraître s'immobiliser à la surface S de la nappe d'eau (voir figure 10) ainsi que sur la surface Σ du bourrelet.

D'après les expériences de Devaux [3], cela prouve qu'une couche monomoléculaire recouvre la partie où le talc s'immobilise. En observant de plus près, on constate que le talc ainsi rassemblé se déplace lentement de B vers A et de A vers C. Arrivé en C, il est comme happé par la paroi montante et se trouve rapidement entraîné le long de l'arc C M B pour venir heurter le front B du bourrelet où il se trouve brusquement ralenti. Le front de ce bourrelet apparaît alors comme une ligne blanche très nette de démarcation.

Le mouvement du talc étant l'image visible du mouvement des molécules grasses, on doit admettre que celles-ci forment une couche à molécules jointives depuis B jusqu'à C et une couche diluée le long de l'arc C M B. Ces remarques seront reprises au cours de l'interprétation mécanique de ces phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. MÉRIGOUX. — *C. R.*, t. 202, p. 2069 (15 juin 1936).
 2. J. THOMSON. — Voir W. Thomson : Conférences populaires. Traduction française par Lugol, appendice A, p. 37.
 3. H. DEVAUX. — Recherches sur les lames très minces liquides ou solides. *Proc. verb. Soc. Phys. de Bordeaux*, nov. 1903.
-

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION MÉCANIQUE

Frottement entre couche monomoléculaire et liquide-support.

Nous avons constaté, dans le cas d'une contamination superficielle par des molécules grasses, qu'une gaine épaisse de liquide s'édifiait contre une paroi toutes les fois qu'une pellicule de liquide en mouvement tendait à s'intégrer à une masse immobile et plus importante de ce liquide. Ceci se produit lorsque la pellicule s'écoule d'elle-même, comme c'est le cas du ruissellement dans un flacon que l'on vient d'agiter ; mais cela se produit également si la pellicule est entraînée par un mouvement propre de la paroi, comme dans le cas du flacon horizontal tournant.

C'est donc un phénomène que l'on peut produire à volonté de plusieurs façons. Pour l'interpréter du point de vue mécanique, nous allons commencer par étudier de plus près le ruissellement de l'eau le long d'un plan incliné.

Au moyen d'un robinet fournissant un filet de liquide bien cylindrique, on laisse couler de l'eau sur une plaque de verre inclinée dont la base trempe dans un récipient. Lorsque l'eau accumulée dans le récipient est propre, le ruissellement n'est en rien troublé ; mais si la surface de cette eau est souillée de molécules grasses, on voit s'édifier contre le carreau, à l'encontre du ruissellement, le bourrelet large et plat déjà décrit dans le chapitre précédent.

On se rend compte de l'épaisseur de cette nappe en colorant fortement l'eau avec du permanganate de potassium et en utilisant comme plan incliné le fond blanc d'une cuvette plate en porcelaine. Les figures 11 et 11 *bis* représentent une photographie du phénomène et le profil que l'on doit alors attribuer à l'écoulement. Si l'on projette du talc sur le montage réalisé, les grains qui tombent dans la cuvette et sur la surface du bourrelet s'immobilisent, tandis que ceux qui tombent sur la nappe d'eau située en amont du bourrelet sont entraînés rapidement jusqu'au front supérieur de ce dernier. Le phénomène est donc analogue à celui du flacon tournant. Il montre qu'une couche de molécules grasses remonte, à l'encontre du ruissellement, sur toute la surface du bourrelet.

L'épaisseur de celui-ci est supérieure à celle de la nappe qui ruisselle en amont, cependant que le débit est le même dans les deux régions. Un ralentissement de la vitesse moyenne d'écoulement se produit donc dans le bourrelet.



FIG. 11.

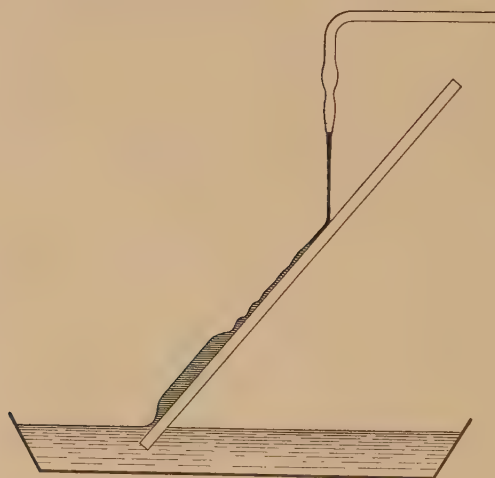


FIG. 11 bis.

Ce ralentissement sous la couche grasse indique l'existence d'un frottement entre la couche monomoléculaire et le liquide circulant dessous. On retrouve ainsi d'une manière particulièrement simple l'existence d'un frottement dont se sont déjà

occupés divers auteurs, et dont nous avons précédemment parlé (voir chapitre I, p. 15).

Avant d'utiliser l'expérience du plan incliné pour étudier ce frottement, nous allons établir l'équation de l'équilibre d'une couche monomoléculaire étalée sur un liquide en mouvement.

Equilibre d'une couche monomoléculaire plane sous l'action d'un frottement.

Considérons une couche monomoléculaire étendue sur la surface plane d'un liquide de façon que les molécules de la couche ne puissent quitter la surface, et assignons à cette couche les propriétés d'un fluide à deux dimensions. En chaque point, nous aurons une densité superficielle σ et une pression superficielle p fonction de σ .

Supposons, sans faire pour le moment d'hypothèse plus précise sur le mouvement du liquide, que la couche est animée, par rapport à l'ensemble de ce liquide, d'un mouvement de translation uniforme et admettons que le résultat de cette translation soit une force de frottement, de direction unique, appliquée tangentiellement à chaque élément de surface dS de la couche et pouvant s'écrire :

$$dF = \lambda(\sigma) dS.$$

D'après cette équation, λ est un coefficient de frottement interfacial fonction de σ , d'où il résulte que dF est proportionnelle à l'aire de l'élément et fonction de la densité superficielle. Il est en effet naturel de supposer que cette réaction est fonction du nombre de molécules grasses participant au phénomène (1).

Soit $Oxyz$ un repère tri-rectangle tel que le plan Oxy soit confondu avec le plan de la couche grasse, les axes Ox et Oy liés aux particules de cette couche, l'axe des x parallèle et opposé à la direction unique des éléments de force dF , c'est-à-dire également à la direction du courant ; cette dernière étant dirigée de x vers O (fig. 12). Si la pression superficielle de la couche est la même en tous les points de l'axe Oy , il en sera de même pour toutes les droites telles que Δ parallèles à Oy .

Ecrivons que l'élément de surface $ABCD$ est en équilibre :

$$(1) \quad AB \cdot p_{(AB)} - DC \cdot p_{(CD)} - \lambda(\sigma_{ABCD}) \cdot AD \cdot AB = 0.$$

Posons :

$$AB = CD = 1 \quad \text{et} \quad AD = Dx.$$

(1) Le coefficient de frottement λ peut être également fonction de plusieurs autres facteurs, que nous supposons constants pour le moment.

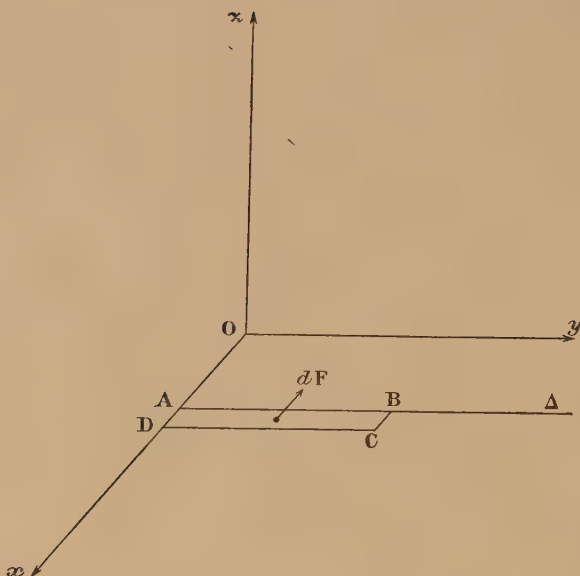


FIG. 12.

L'équation (1) s'écrit :

$$(2) \quad dp = - \lambda(\sigma) dx ;$$

mais :

$$\sigma = \sigma(p) \quad \text{et} \quad \lambda(\sigma) = \varphi(p) ;$$

donc :

$$dp = - \varphi(p) dx$$

ou encore

$$(3) \quad dx = - \frac{dp}{\varphi(p)}.$$

La densité σ et la pression superficielle p sont donc liées à l'abscisse x par les relations :

$$x - x_0 = \int_{p_0}^p \frac{-dp}{\varphi(p)} = - \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{p' \sigma d\sigma}{\lambda(\sigma)}.$$

Soit P la pression superficielle le long de l'axe des y ; cherchons jusqu'où s'étendra la couche ainsi comprimée par le mouvement du liquide : son front sera à une distance X de l'axe Oy , donnée par la relation :

$$X = \int_P^0 \frac{-dp}{\varphi(p)} = \int_0^P \frac{dp}{\varphi(p)},$$

relation qui peut s'écrire :

$$(4) \qquad X = X(P).$$

On ne connaît pas la fonction $\varphi(p)$; mais l'expérience du plan incliné décrite ci-dessus permet l'étude expérimentale de la relation (4) et le tracé de la courbe représentant la fonction $X(P)$.

Etude expérimentale de la fonction $X(P)$.

Le coefficient de frottement $\lambda(\sigma)$, que nous avons supposé être fonction de la densité superficielle σ , est en réalité fonction des nombreuses actions que les molécules de la couche subissent de la part des molécules d'eau circulant dessous. Ces actions peuvent provenir des chocs des molécules d'eau sur la partie ancrée des molécules à longue chaîne ou bien des forces électrostatiques exercées par des molécules sous-jacentes animées de mouvements relatifs par rapport aux molécules de la couche.

Il faut donc s'attendre à ce que $\lambda(\sigma)$ soit aussi fonction de la vitesse des couches liquides voisines de la couche monomoléculaire.

Pour qu'une étude du coefficient λ et de la fonction $X(P)$ soit possible d'une façon simple, il faut que sous chaque élément dS de la surface de la couche grasse, l'état des vitesses soit le même dans le liquide. Dans ce cas, λ ne sera fonction que de σ , la relation (3) sera valable et la quantité X mesurée représentera bien la fonction $X(P)$ introduite dans la relation (4).

Examinons si cette condition se trouve remplie dans le ruissellement de l'eau entre le plan incliné et la couche monomoléculaire grasse.

La gaine épaisse de liquide qui s'édifie sous la couche grasse présente, si l'eau est fortement colorée, une couleur uniforme, donc une épaisseur également uniforme (fig. 11). On en conclut, le débit devant se retrouver le même en chaque point, quelle que soit sa hauteur au-dessus de la cuvette, que la vitesse moyenne des molécules d'eau est la même en tous les points du bourrelet. Cela ne doit pas étonner, car il s'agit là du ruissellement d'une nappe dont l'épaisseur est de l'ordre du dixième de millimètre et la viscosité l'emporte sur le poids, de sorte qu'il n'y a pas d'accélération, surtout si le plan est faiblement incliné.

Cette constance n'est du reste que moyenne et l'écoulement au sein de cette nappe est en réalité extrêmement complexe. Pour s'en rendre compte il suffit de comparer les figures 13 et 14, qui sont deux photographies de ce phénomène : la première, prise avec 1 seconde de pose, et la deuxième, prise à l'étincelle électrique, c'est-à-dire en un temps extrêmement court. Ces deux photographies ont été obtenues directement, et sans appareils de prise de vues, en appliquant simplement la plaque sensible derrière le carreau de verre contre lequel se faisait

le ruissellement. Il suffit alors d'éclairer avec une source éloignée et de dimensions réduites, pour recueillir sur la plaque l'image des phénomènes en vraie grandeur, rendus incomparablement plus visibles qu'ils ne le sont dans la réalité courante. Ce procédé, que nous avons utilisé souvent, sera décrit avec plus de détails dans un autre chapitre.

Sur la figure 13 (pose de 1 seconde), on aperçoit en haut le filet d'eau heurtant le carreau; puis, une première bande 1 qui est en même temps le front supérieur du



FIG. 13.

bourrelet et le début de la couche monomoléculaire. La deuxième bande 2 est la base du bourrelet et également la ligne de rencontre du carreau et de la surface de l'eau située dans la cuvette.

La figure 14 (photographie à l'étincelle) représente exactement le même phénomène : on voit que le choc du filet sur le carreau de verre provoque des perturbations qui se propagent par ondes sur toute l'étendue du ruissellement et qui font que celui-ci est loin d'être un mouvement rigoureusement laminaire et permanent. Cependant, la figure 13 est l'indice d'une régularité *moyenne* pour l'écoulement et l'on peut en conclure que l'état moyen des vitesses est le même en tous les points de la nappe épaisse édifiée sous la couche monomoléculaire. D'ailleurs cette vibration de la surface ne se produit pas dans le flacon horizontal tournant, qui conduit aux mêmes résultats.

L'expérience du plan incliné paraît donc propre à l'étude de la fonction $X(P)$.

Au moyen d'une balance à tension superficielle, on mesure l'abaissement de tension de l'eau accumulée dans la cuvette et souillée par un corps gras. Cet abais-

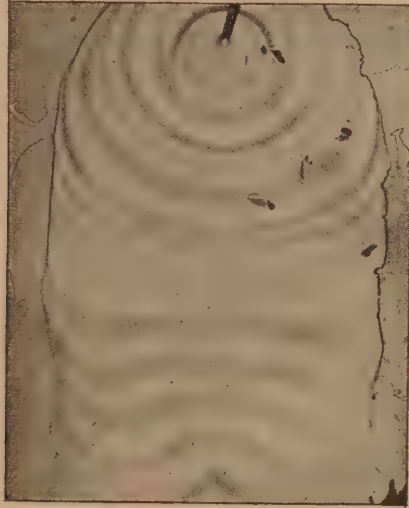


FIG. 14.

sement représente la pression P de la couche monomoléculaire à la base du plan incliné. La couche remonte le long du ruissellement et est comprimée par le frottement dû au mouvement de l'eau. Elle s'étend sur une distance $X(P)$, qu'il suffit de mesurer avec une règle graduée.

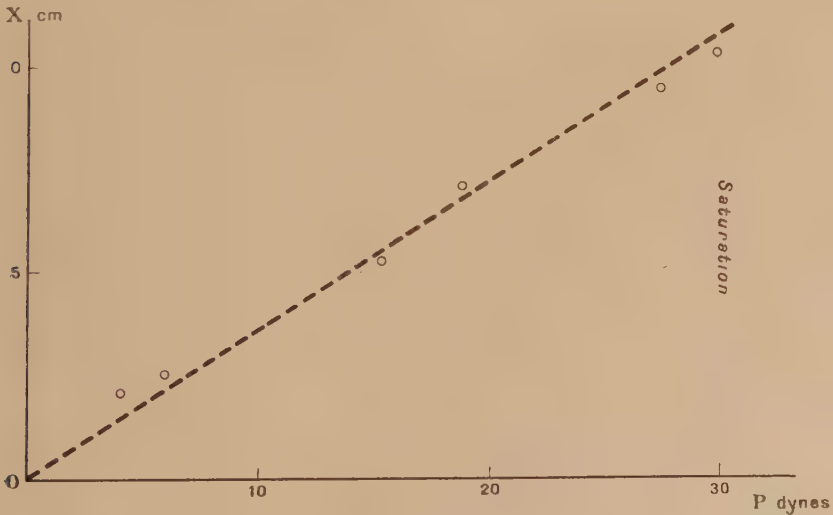


FIG. 15.

Le tableau de la figure 15 représente une série de mesures faites sur un ruissellement d'eau contaminée à l'acide oléique. L'inclinaison du plan était de 20° . En abscisses sont portées les pressions superficielles de la couche d'acide gras mesurées dans la cuvette ; elles sont comprises entre 0 et 30 dynes (saturation). En ordonnées sont portées les longueurs correspondantes du bourrelet. Les points représentatifs de la fonction $X(P)$ sont, comme on le voit, sensiblement sur une droite passant par O.

La figure 16 est relative à des mesures effectuées sur une contamination par l'oléate de sodium, mais portant sur deux inclinaisons θ du plan incliné ($\theta = 15^\circ$, $\theta = 30^\circ$).

On trouve également que les points relatifs à une même inclinaison du plan

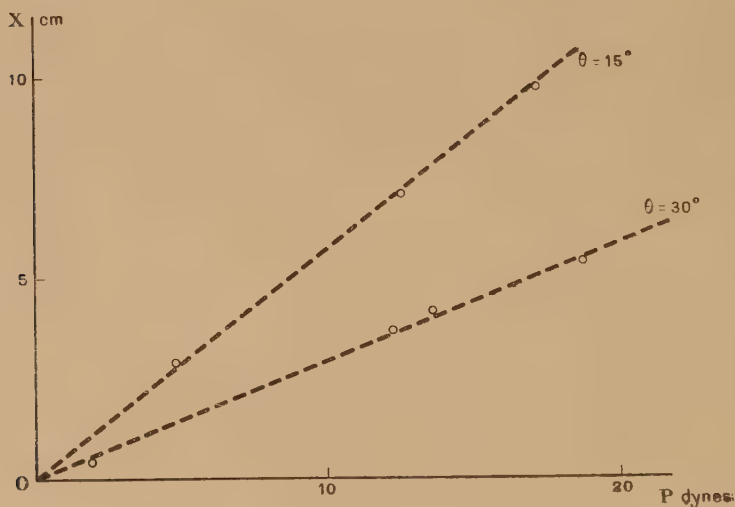


FIG. 16.

sont sur une même droite passant par l'origine, celle-ci étant d'autant moins inclinée que le plan l'est davantage.

On en conclut que, pour un même état des vitesses de l'eau circulant sous la couche, on a :

$$X = A P,$$

A étant une constante.

Comme on doit alors avoir :

$$\int_0^P \frac{dp}{\varphi(p)} = AP,$$

c'est que $\varphi = \lambda = C^{\text{te}}$ et

$$X = \int_0^P \frac{dp}{\lambda} = \frac{P}{\lambda},$$

ou

$$(5) \qquad \lambda X = P.$$

Le coefficient de frottement interfacial, *le même pour tous les points de la couche monomoléculaire* (R. M érigoux [1]), en contact avec l'eau, est le quotient de la pression superficielle à la base du bourrelet par la hauteur de ce dernier.

Si l'on se reporte aux figures 15 et 16, ce coefficient, pour une inclinaison donnée du plan, est l'inverse de la pente de la droite sur laquelle les points sont alignés.

Le frottement est donc aussi important en un point où la couche est peu comprimée, vers le haut du bourrelet près de la ligne 1 (fig. 13), qu'en un point de forte compression superficielle comme il en règne à la base du bourrelet près de la ligne 2.

Le nombre des molécules jointives adsorbées par unité de surface peut cependant varier dans la proportion de 2 à 1 de la base au haut du bourrelet (voir page 9), ce qui prouve que plus les molécules grasses sont séparées les unes des autres, plus elles sont en quelques sorte « ancrées » à la surface de l'eau, et plus est grande l'action mécanique que chacune d'elles est susceptible d'exercer.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. MÉRIGOUX. — C. R., t. 203, p. 848 (3 novembre 1936).
-

CHAPITRE IV

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT ENTRE COUCHE MONOMOLÉCULAIRE ET LIQUIDE SUPPORT

On a déjà remarqué, au cours de l'étude du ruissellement le long d'un plan incliné, que pour une même valeur de la pression superficielle de la couche grasse qui contamine l'eau située dans la cuvette, l'étendue du bourrelet était d'autant moins grande que le plan était plus incliné (fig. 16). Autrement dit, plus le liquide support circule rapidement sous la couche, plus le frottement est grand à l'interface couche-liquide, et plus la couche est comprimée.

On peut imaginer de deux manières différentes l'interaction entre le liquide et la couche monomoléculaire :

- a) il y a glissement entre la couche monomoléculaire et le liquide support ;
- b) il n'y a pas glissement, c'est-à-dire que les couches d'eau infiniment proches de la couche monomoléculaire grasse ont, par rapport à celle-ci, des vitesses infiniment petites.

Avant d'aborder l'étude expérimentale de cette question, nous allons préciser ce que nous entendons par « frottement de glissement entre un liquide et un solide ».

Frottement de glissement entre liquide et solide.

Considérons un élément $dx dy$ de la surface plane d'un corps solide contre laquelle un liquide de viscosité μ glisse parallèlement à l'axe des x avec une vitesse de glissement W (fig. 17). L'axe des z du repère tri-rectangle, lié à l'élément de surface solide, est orienté vers la matière solide. Une particule du liquide aura, par rapport à ce repère, une vitesse de composantes $V, 0, 0$ et par conséquent une grandeur V .

Dire que W est la vitesse de glissement exprime que les molécules du liquide les plus voisines du plan de la surface Oxy ont, par rapport aux molécules fixes du solide, une vitesse W . En supposant l'élément $dx dy$ horizontal, la pression invariante dans tout plan parallèle au plan $x O y$, et un mouvement permanent établi, écrivons l'équilibre de la couche en contact avec le solide.

Nous avons vu, dans le cas de la compression d'une couche monomoléculaire

dont les molécules sont fixes et assimilables à un plan matériel solide, que l'action d'un liquide en mouvement le long du plan monomoléculaire fixe se manifestait par un frottement de coefficient λ mesurable (cette force étant tangentielle). Réciproquement, la couche de liquide en contact avec le solide subira une action de

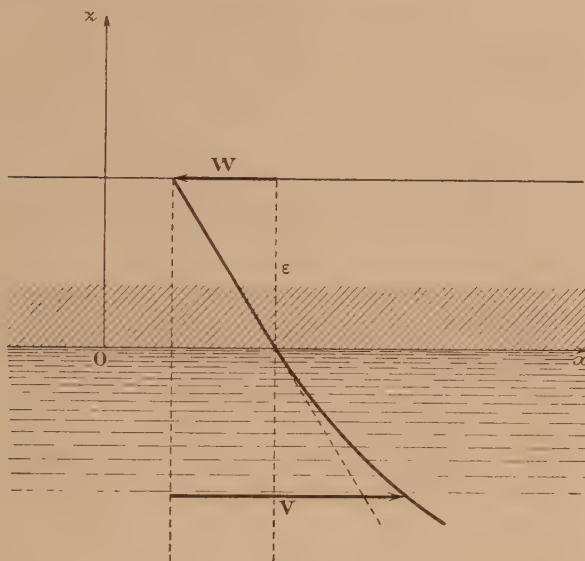


FIG. 17.

même nature de la part du solide. C'est cette action qui, dans un mouvement permanent, est équilibrée par l'action des couches du liquide voisines de la couche limite. On a donc :

$$\lambda = \mu \cdot \text{grad } V.$$

Les dimensions des divers facteurs satisfont bien à l'égalité :

$$M L^{-1} T^{-2} = M L^{-1} T^{-1} \cdot T^{-1}.$$

En particulier λ a bien les dimensions d'un coefficient de frottement et, comme nous avons vu qu'il correspond à une réalité physique, nous continuerons à l'appeler « coefficient de frottement liquide-solide ».

De nombreux auteurs en effet posent :

$$\lambda = W k \quad (W = \text{vitesse de glissement})$$

et appellent k le « coefficient de frottement », de manière qu'à une vitesse de glissement W nulle corresponde un nombre k infini ; le nombre k n'a pas les dimensions d'un coefficient de frottement et cette appellation n'est pas, nous semble-t-il, en rapport avec la réalité physique.

Ce coefficient est cependant fonction de W et, si l'on pose

$$\lambda = W k,$$

la nouvelle fonction k dépend également de W . Cette quantité a les dimensions d'une viscosité divisée par une longueur.

Nous poserons :

$$\lambda = \frac{W u}{\varepsilon},$$

ε étant une longueur dont nous allons rappeler l'interprétation classique.

Remplaçons fictivement le corps solide par une masse liquide de même nature (viscosité μ) que celle qui circule sous l'élément $dn dy$. Pour que son action soit la même que celle des couches voisines situées sous le plan nOy , il faut que le gradient de vitesse soit le même vers les z positifs et vers les z négatifs. Supposons ce gradient constant dans la masse liquide fictive et tel que les composantes de la vitesse soient :

$$u = u(z) \quad v = 0 \quad w = 0,$$

on devra avoir :

$$u = z \text{ grad } V;$$

mais comme l'équilibre de la couche de cote zéro exige :

$$\frac{W}{\varepsilon} \mu = \mu \text{ grad } V;$$

$$u(z) = z \frac{W}{\varepsilon};$$

la vitesse relative à la couche de cote zéro sera W pour une couche de cote ε . La longueur ε représente donc la distance qui sépare deux couches de vitesse relative W (vitesse de glissement) et qui subissent, l'une de la part de l'autre, la même action que subit la couche de cote zéro de la part du plan matériel qui circule à son contact immédiat précisément avec la vitesse W .

Une vitesse de glissement implique donc une plus faible interaction moléculaire entre liquide et solide qu'entre deux couches du même liquide. Si l'interaction à l'interface devient plus forte, W et ε diminuent en même temps (fig. 17) et lorsque $W = 0$ et $\varepsilon = 0$, c'est que l'interaction solide-liquide est de même nature que toute autre interaction au sein du liquide.

La considération de la longueur ε permet de démontrer, par exemple, qu'au sein d'un même liquide il ne peut y avoir glissement au cours d'un mouvement permanent. En effet, s'il y avait un glissement W , deux couches distantes d'une troisième, la première de ε , la deuxième de zéro, et animées par rapport à elle toutes deux de la vitesse W , auraient la même action sur cette troisième couche, ce qui est absurde.

Frottement entre liquide et couche monomoléculaire.

Il n'est pas surprenant que l'on n'observe presque jamais de glissement entre un liquide et un solide. Si ce dernier est parfaitement poli, sa surface est formée d'irrégularités assez grandes pour que de nombreuses molécules du liquide puissent s'y loger et former ainsi une assise immobile par rapport aux couches liquides en mouvement ; il n'y a pas de glissement dans la masse liquide d'un seul tenant ainsi constituée, au sein de laquelle les affinités chimiques ne subissent pas de discontinuité. Dans le cas du polissage parfait (il est reconnu depuis longtemps que celui-ci peut réellement s'obtenir), il y a toujours suffisamment d'interactions moléculaires pour freiner et immobiliser les molécules liquides en contact avec le solide.

Aucune expérience n'a du reste révélé de glissement entre liquide et solide, même dans le cas de faible affinité chimique, comme le contact eau-noir de fumée (Ollivier [1]).

Le résultat est-il différent lorsqu'il s'agit d'une couche monomoléculaire liquide en contact avec un liquide en mouvement ? La couche monomoléculaire constitue évidemment une surface parfaitement polie ; mais cette surface possède à coup sûr une grande affinité pour le liquide en contact. On peut cependant se demander si cette couche impalpable, qui n'est appliquée contre le liquide par aucune pression mécanique et dont les molécules sont relativement mobiles, peut exercer une action mécanique importante sur la masse du liquide qui est à son contact.

Nous allons d'abord montrer comment cette question est liée aux phénomènes de bourrelets que nous avons décrits, en étudiant les trois problèmes préliminaires qui suivent.

PROBLÈME I.

Imaginons une nappe liquide d'épaisseur constante h reposant sur un plan horizontal Π de telle façon qu'il ne puisse pas y avoir glissement entre les molécules du liquide et celles du plan. Un repère tri-rectangle $Oxyz$ est lié au plan Π (fig. 18) et une couche monomoléculaire assimilée à un plan P solide repose sur la surface supérieure de la nappe liquide. Cette couche P est supposée animée, par rapport au plan, d'une vitesse de translation — $V, 0, 0$ et on admettra que l'action qui en résulte sur le liquide situé en dessous, se traduit au sein de ce dernier par un mouvement laminaire et permanent dont on peut en chaque point caractériser la vitesse par les trois composantes :

$$u(z) = 0 \qquad v = 0 \qquad \omega = 0.$$

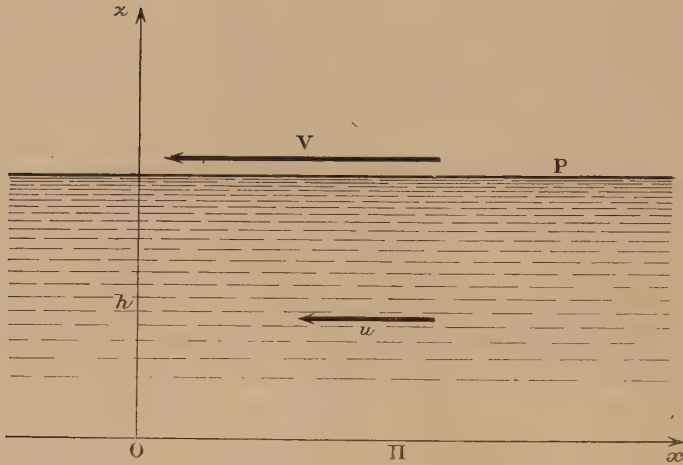


FIG. 18.

Nous admettrons que les équations qui, d'après les hypothèses faites, régissent le mouvement sont les équations de Navier ⁽¹⁾ qui s'écrivent ici :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \Delta u \\ 0 = \frac{\partial p}{\partial y} \\ p_z = \rho g (-z + h) + p_h \end{array} \right.$$

μ étant la viscosité du liquide et p sa densité.

(1) Rappelons que si u, v, w sont les composantes de la vitesse d'un élément de fluide, si X, Y, Z sont les forces agissant sur cet élément et μ la viscosité du fluide supposé incompressible et de densité σ , les équations de Navier s'écrivent :

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right] &= \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] \\ \rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right] &= \rho Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \\ \rho \left[\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right] &= \rho Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] \end{aligned}$$

p étant la pression régnant au point de coordonnées x, y, z .

Elles renferment l'hypothèse qu'entre deux éléments de couches voisines du liquide il existe une force retardatrice

$$\vec{dF} = -\mu \frac{dV}{dn} d\sigma,$$

$d\sigma$ étant l'élément de surface des couches en présence et la dérivée de la vitesse étant prise suivant la normale à l'élément $d\sigma$.

Il faut y joindre l'équation de continuité

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0.$$

En supposant le mouvement identique dans tous les plans $y = \text{Cte}$, la première équation se réduit à :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}.$$

Or :

$$\frac{\partial p_z}{\partial x} = \frac{\partial p_h}{\partial x},$$

expression indépendante de z , tandis que d'après l'équation de continuité $\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$ est indépendante de x ; les deux membres de l'équation

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

doivent donc se réduire à une constante :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \alpha, \quad \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \alpha,$$

ce qui donne :

$$p = \rho g(h - z) + \alpha x \quad u = \frac{\alpha}{2\mu} z^2 + \beta z.$$

Si maintenant nous introduisons l'hypothèse que le plan matériel P est une couche monomoléculaire ne pouvant pas exercer de pression verticale sur le liquide, mais transmettant seulement la pression atmosphérique qui est uniforme, nous obtenons :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \alpha = 0,$$

d'où :

$$u = \beta z.$$

Ce sont les équations compatibles avec le mouvement que nous avons supposé pouvoir se produire. Ce mouvement se fait alors comme à l'air libre, sans perte de charge le long de l'axe O x .

Le gradient β de la vitesse est constant à l'intérieur de la nappe. Il est déterminé par le frottement que subit la couche monomoléculaire assimilée au plan P. Ce frottement de coefficient λ est, nous l'avons vu, mesurable expérimentalement et on a la relation :

$$\lambda = \mu \frac{\partial u}{\partial z} = \mu \beta,$$

qui définit le mouvement à l'intérieur de la nappe liquide, puisqu'elle entraîne la relation :

$$u = \frac{\lambda}{\mu} z.$$

La couche supérieure de la nappe liquide aura une vitesse

$$u_h = \frac{\lambda}{\mu} h,$$

dirigée vers les x décroissants et pouvant être différente de la vitesse — V de la couche solide P en contact avec elle. Dans ce cas, il y aura une vitesse de glissement

$$W = V - \frac{\lambda}{\mu} h.$$

Nous avons vu plus haut comment cette vitesse de glissement, si l'on admet un instant son existence, tend à diminuer lorsque l'interaction solide-liquide devient plus forte. Le débit du liquide entraîné par le frottement de la couche est :

$$Q = \int_0^h u dz = \frac{\lambda}{2\mu} h^2 = \frac{V - W}{2} h.$$

Il est nul si $W = V$, c'est-à-dire si la vitesse de glissement est V . Dans ce cas il n'y a aucune action entre liquide et solide ($\lambda = 0$) et la nappe reste immobile. Q est maximum si $W = 0$; nous avons vu que le coefficient ϵ que nous avons introduit plus haut est alors nul ce qui veut dire que l'effet de la couche P est le même que si on le remplaçait par une couche identique au liquide.

Si $W = 0$.

$$Q = \frac{V h}{2}$$

et l'on peut dire que l'interaction liquide-couche est la même que celle de deux couches liquides contiguës.

PROBLÈME II.

Imaginons une nappe liquide d'épaisseur h reposant sur un plan Π solide et entraînée avec lui dans une translation de vitesse V parallèle à Π , par rapport à un repère fixe $O X Y Z$. Supposons qu'au cours de ce mouvement et à partir d'une région fixe par rapport au repère $O X Y Z$, la nappe liquide entre en contact avec une couche monomoléculaire que nous assimilerons encore avec un plan P reposant sur sa surface supérieure (fig. 19). En somme, le liquide « s'engouffre » entre les plans Π et P : le plan Π l'entraînant vers les X positifs et le plan P contra-

riant le mouvement par un frottement de coefficient λ sur les couches liquides supérieures.

D'après le problème précédemment étudié et en admettant que les hypothèses simplificatrices introduites soient encore valables, nous savons que, par rapport

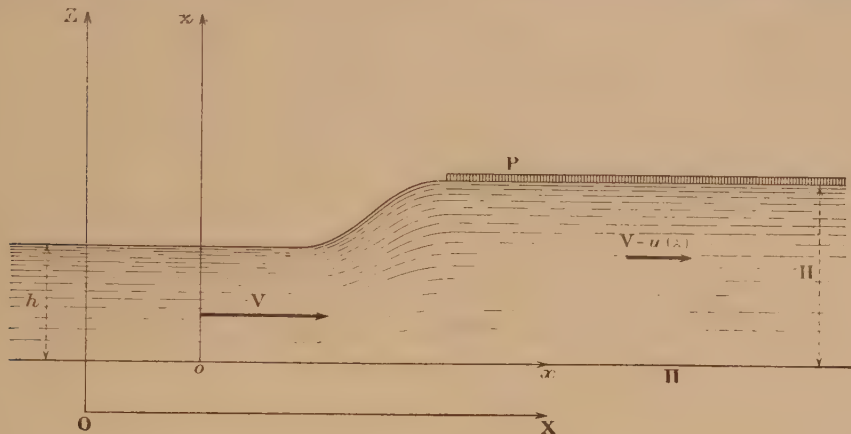


FIG. 19.

à un repère $Oxyz$ lié à Π , les molécules du liquide prennent une vitesse $u = u(z)$ $v = 0$, $w = 0$ dirigée vers les x négatifs et donnée par la relation :

$$u = \frac{\lambda}{\mu} z.$$

Les particules du liquide allant moins vite sous le plan P et le débit devant cependant rester le même dans un mouvement permanent, il est nécessaire que la nappe ait une épaisseur accrue sous le plan P . C'est ce que schématise la figure 19, H étant l'épaisseur de la nappe, une fois celle-ci engouffrée sous le plan P . Celui-ci doit se placer automatiquement à la hauteur voulue, sous peine d'être recouvert par un débordement de liquide. C'est en somme le phénomène inverse du rétrécissement d'un jet à la sortie d'un orifice ; mais la particularité du problème présent est qu'une des parois qui influent sur le mouvement est flottante.

Si un observateur était lié au repère $oxyz$ et s'il se plaçait en face de la région d'épaisseur h , il n'observerait aucun débit, tandis que s'il se plaçait devant la région de hauteur H , il observerait un débit rétrograde

$$Q = \int_0^H -u dz = - \frac{(V - W)}{2} H,$$

W étant la vitesse de glissement sous le plan P .

Enfin un observateur lié au repère fixe $OXYZ$ observe toujours le même

débit : soit qu'il regarde défilier la nappe d'épaisseur h , soit qu'il regarde défilier un peu plus loin celle dont l'épaisseur est H .

Ecrivons l'égalité de ces deux modes d'observation :

$$\int_0^h V dz = \int_0^H (V - u) dz.$$

Cette relation détermine H en fonction de h , V et λ . Explicitons-la :

$$h V = H V - \frac{(V - W)}{2} H = \frac{V + W}{2} H ;$$

h et V sont des données expérimentales, W et H sont des fonctions de h et de V qui dépendent en outre des corps en présence (λ est une fonction inconnue de W). Tout ce que l'on peut dire est que si l'interaction liquide-couche monomoléculaire est grande, la vitesse de glissement diminue comme ε et H augmente. L'épaisseur H est maximum si $W = 0$; c'est le cas où l'action de la couche P est la même que celle d'une couche liquide contiguë.

Dans ce cas :

$$h V = \frac{V}{2} H$$

ou

$$H = 2 h.$$

Si donc il y a *ancrage complet* des molécules de la couche à la surface du liquide, l'épaisseur de la nappe est double au contact de la couche et cela quelles que soient l'épaisseur primitive, la vitesse du plan Π support et la viscosité du liquide.

PROBLÈME III.

Considérons enfin un liquide de masse spécifique ρ et de viscosité μ s'écoulant en nappe d'épaisseur constante h le long d'un plan incliné faisant un angle α avec l'horizontale (fig. 20).

Si $oxyz$ est un repère tri-rectangle lié au plan incliné de façon que ce dernier soit confondu avec le plan oxy et que l'axe ox soit dirigé selon la plus grande pente du plan, les équations du mouvement sont :

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \rho g \sin \alpha - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \\ 0 &= -\rho g \cos \alpha - \frac{\partial p}{\partial z} \\ 0 &= \frac{\partial u}{\partial x} \end{aligned} \right\} \text{ (équations de Navier)}$$

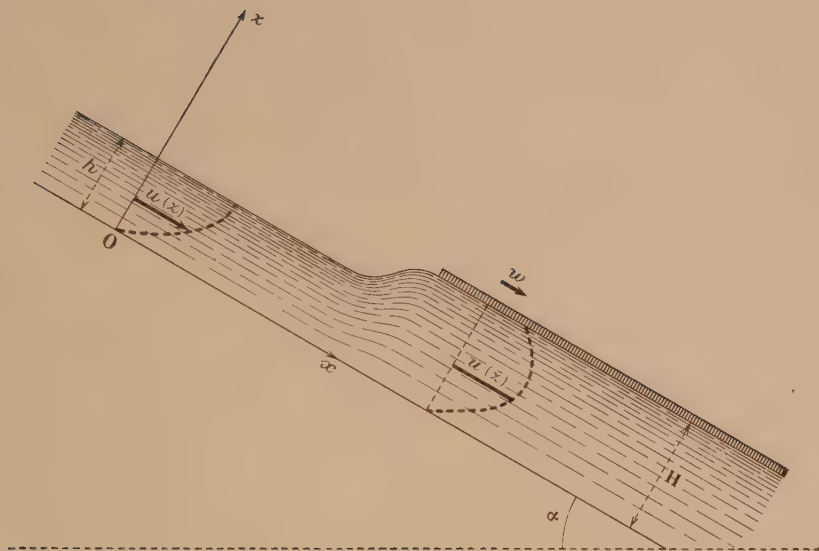


FIG. 20.

Si le mouvement est lamellaire et permanent, on a en effet $v = w = 0$ et $u'_x = 0$.

En intégrant, on obtient :

$$p(z, x) = p(0, x) - z \rho g \cos \alpha$$

$$\frac{dp}{dx} = A, \quad \frac{d^2u}{dz^2} = B.$$

Or le liquide circulant à l'air libre, la pression $p(h, x) = p_0$, pression atmosphérique ; donc $A = 0$. Il n'y a pas de perte de charge.

On a :

$$\frac{du}{dz} = Bz + C.$$

Mais il faut écrire que le frottement est nul à la surface libre :

$$\left(\frac{du}{dz} \right)_{z=h} = 0 \quad \text{ou} \quad Bh + C = 0.$$

Comme, de plus, il n'y a pas glissement au contact du plan incliné, on a :

$$u = \frac{Bz^2}{2} + Cz = B \left(\frac{z^2}{2} - hz \right)$$

et d'après la première équation de Navier :

$$u = - \frac{\rho g \sin \alpha}{\mu} \left(\frac{z^2}{2} - hz \right);$$

c'est-à-dire que tous les vecteurs vitesse ayant la même abscisse pour leur origine ont leur extrémité sur une parabole (fig. 20). Le débit Q est alors :

$$Q = \int_0^h u dz = \frac{\rho g \sin \alpha}{3\mu} h^3.$$

Supposons qu'à partir d'une certaine horizontale la nappe qui s'écoule *s'en-gouffre sous une couche monomoléculaire*. La pression peut toujours être considérée comme égale à la pression atmosphérique ; la couche monomoléculaire n'est pas en effet une paroi rigide et il n'y a pas de perte de charge. Les mêmes équations sont valables pour représenter le mouvement. La hauteur H de la nappe sera telle qu'à l'interface liquide-couche monomoléculaire la vitesse de glissement $W = u$ (si la couche est immobile), la viscosité et le frottement qui comprime la couche monomoléculaire soient liés par les relations :

$$\lambda = \frac{u \mu}{\varepsilon} \quad u = \varepsilon \frac{du}{dz},$$

la fonction ε ne pouvant se déterminer que par l'expérience. Dans le cas où cette fonction est nulle, il y a ancrage complet des molécules et $W = u(H) = 0$. Un calcul facile donne alors pour le débit Q :

$$Q = \frac{\rho g \sin \alpha}{12 \mu} H^3$$

en écrivant que le débit est le même avant et après la rencontre de la couche monomoléculaire. On a entre les deux épaisseurs la relation :

$$H^3 = 4 h^3$$

ou

$$\frac{H}{h} = 2^{\frac{2}{3}} = 1,5874$$

et cela quels que soient l'épaisseur primitive, la viscosité, le débit, etc.

S'il y a *glissement à l'interface*, ce rapport sera inférieur à $2^{2/3}$. Si, par contre, l'affinité entre les molécules de la couche et le liquide était *supérieure* à celle de deux molécules du liquide, le rapport $\frac{H}{h}$ serait toujours de $2^{2/3}$ et aucune expérience basée sur la théorie précédente ne pourrait le révéler.

Une remarque identique s'applique au problème n° II.

Application au cas de l'acide oléique adsorbé à la surface de l'eau.

Nous venons de voir, au cours des problèmes préliminaires ci-dessus traités, que la plus ou moins grande interaction moléculaire entre une couche monomoléculaire et le liquide support se manifestait par un rapport plus ou moins grand entre les épaisseurs d'une couche liquide en mouvement, ces épaisseurs étant mesurées avant et après la rencontre du liquide avec le front de la couche monomoléculaire adsorbée à sa surface.

a) CAS DU RUISSELLEMENT LE LONG D'UN PLAN INCLINÉ.

Il correspond au problème n° III, particulièrement facile à réaliser. Il suffit d'exécuter l'expérience représentée à la figure 11 en faisant ruisseler de l'eau fortement colorée au permanganate de potassium le long d'un plan de verre. On immerge la partie la plus basse du plan de verre dans une cuve remplie d'eau jusqu'à ses bords. Un siphon permet l'écoulement du liquide en trop-plein. Si la surface de l'eau située dans la cuvette est saturée d'acide oléique, une couche monomoléculaire remonte à l'encontre de l'eau qui descend le long du plan incliné en provoquant l'épaississement brusque de la nappe liquide par un mécanisme de frottement déjà analysé.

Il suffit de mesurer et de comparer les épaisseurs de cette nappe avant et après sa rencontre avec le front des molécules grasses. Ce front est, on le sait, visible à l'œil soit par un effet de réfraction (fig. 13), soit par un effet de coloration (fig. 11). Nous avons vu que dans le cas de l'eau (viscosité faible et tension superficielle forte), la surface libre de la nappe ruisselante était parcourue d'ébranlements rendus visibles, sur la figure 14, à l'aide d'une étincelle électrique. Il faut donc déterminer l'épaisseur *moyenne* de la nappe liquide, ce que l'on peut faire aisément en mesurant, au moyen d'une cellule photoélectrique, l'absorption d'un large faisceau de lumière verte par le permanganate rouge dissous dans l'eau ruisselante.

On place pour cela la source lumineuse et la cellule photoélectrique ⁽¹⁾ de part et d'autre du plan de verre, de façon à pouvoir leur communiquer en même temps un mouvement de translation parallèle au plan. De cette manière, le faisceau lumineux, avant de frapper la cellule, peut traverser la nappe ruisselante avant et après sa rencontre avec le front des molécules grasses. La cellule, frappée par la lumière, donne naissance à un courant électrique que l'on reçoit dans un galvanomètre très sensible.

(1) Nous avons utilisé pour cette expérience une cellule au césium « Fotos ».

Il s'agit finalement d'évaluer l'épaisseur d'une mince nappe d'eau fortement colorée en mesurant une chute de courant dans le circuit cellule-galvanomètre, chute correspondant à l'affaiblissement d'un faisceau lumineux traversant la nappe.

L'épaisseur des nappes à mesurer étant de l'ordre du dixième de millimètre, il est malaisé d'effectuer avec précision l'étalonnage du galvanomètre en employant des couches liquides aussi minces. Nous allons voir que les propriétés du permanganate de potassium sont telles que l'on peut tourner la difficulté en employant des épaisseurs plus grandes d'eau moins fortement colorée.

Si I_0 est l'intensité d'une radiation avant son passage au travers de x centimètres de solution et I son intensité après la traversée des x centimètres, on sait que l'on a la relation :

$$I = I_0 e^{-kx},$$

k étant le coefficient d'absorption qui peut varier avec la concentration du colorant dissous.

Il se trouve que pour le permanganate, et dans de très larges limites, k est à peu près constant.

Le tableau suivant ⁽¹⁾ donne les variations du coefficient d'absorption moléculaire k_M en fonction de la concentration c (molécule-gramme par litre) pour trois radiations particulièrement absorbées :

c	k_M ($\lambda = 5003 \text{ \AA}$)	k_M ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)	k_M ($\lambda = 5770 \text{ \AA}$)
0,001	1 560	2 358	786,5
0,0005	1 579	2 302	792,8
0,0002	1 603	2 329	776
0,0001	1 619	2 318	782
0,00005	1 566	2 300	778
0,00002	1 649	2 262	774
0,00001		2 255	
0,000005		2 218	

Ce tableau peut également être représenté par la figure 20 bis.

Récemment Hein et Bähr [2] ont montré qu'au voisinage de la concentration $c = 0,04$ le coefficient k variait nettement pour MnO_4Ag ; mais nos expériences hydrodynamiques ne s'étagent que de la concentration $c = 0,01$ (nappes ruisselantes) à $c = 0,0001$ (dilution extrême de l'étalonnage).

Une variation δk du coefficient k conduirait à une variation relative de I , donnée par la relation :

(1) Tables des Constantes publiées par la Société Française de Physique. Vol. II (1911), p. 132.

$$\frac{\delta I}{I} = -x \delta k = -x \delta k_M \times c,$$

c'est-à-dire que pour $x = 0,01$ cm et une concentration 0,01, il faudrait une variation sur k_M de 500 unités pour produire, sur l'intensité du faisceau ayant traversé la solution, une variation 0,05. Dans les limites où nous restons, on peut pratique-

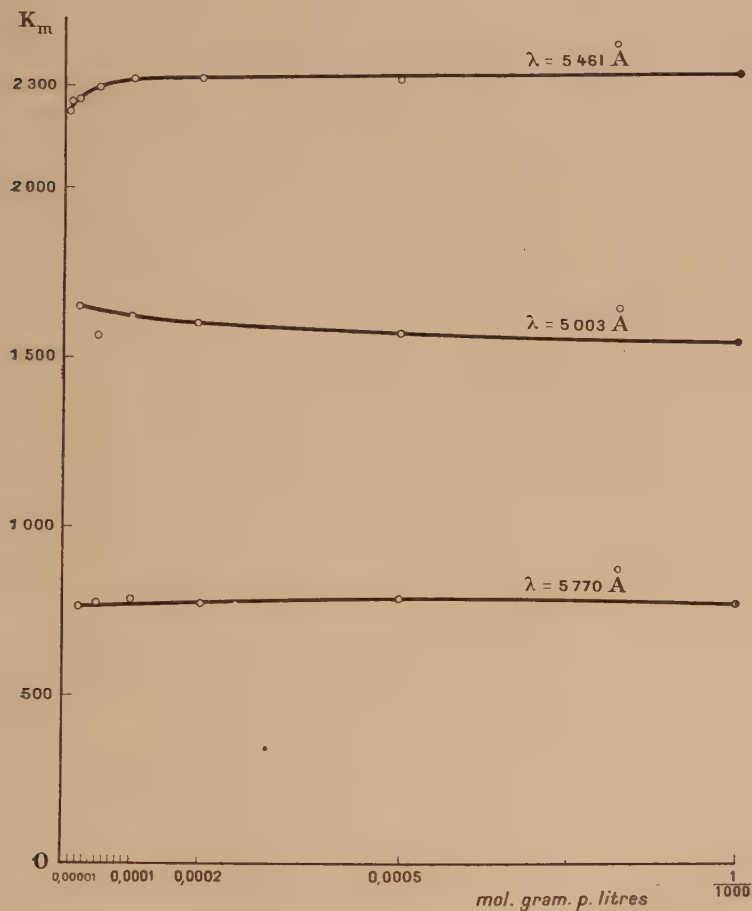


FIG. 20 bis.

ment affirmer que l'absorption ne dépend que de la quantité de permanganate traversée.

L'erreur sur le résultat que l'on a ici en vue sera d'autant plus faible que l'on ne cherche à déterminer qu'un rapport de deux épaisseurs du même ordre et l'on a :

$$\frac{\frac{\partial H}{\partial h}}{\frac{H}{h}} = \frac{\partial H}{H} - \frac{\partial h}{h} :$$

les erreurs relatives sur H et h se retranchent, car le signe — provient de ce que l'influence des faibles variations possibles de h se fait dans le même sens.

Pratiquement, la plus grande erreur réside dans la lecture de l'échelle du galvanomètre, que l'on peut ainsi étalonner directement en centième de millimètre d'épaisseur ruisselante traversée, la lecture ne pouvant correspondre en moyenne qu'à une précision de 5 microns sur l'épaisseur de la nappe mince.

On peut opérer soit en lumière blanche, soit en lumière filtrée par un simple verre coloré en vert pour éviter des déviations inutiles du galvanomètre.

La première opération à effectuer est le tracé d'une courbe représentant la

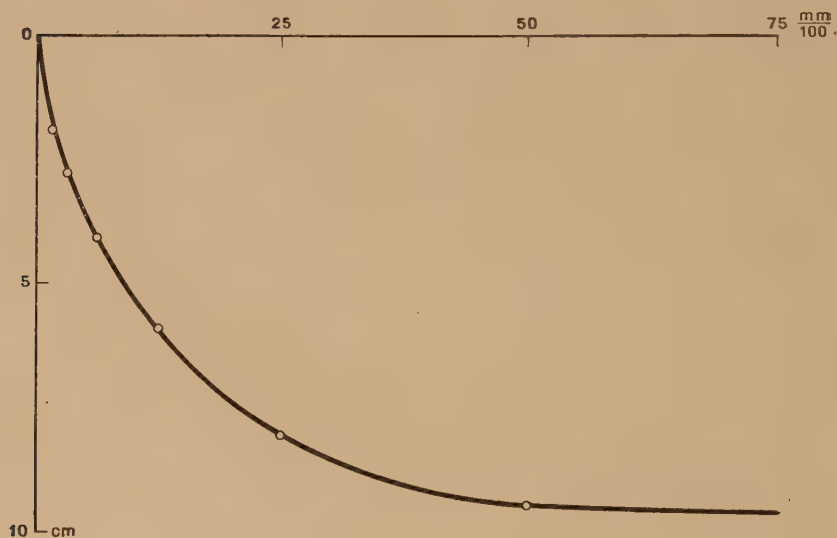


FIG. 21.

relation entre la déviation du spot du galvanomètre et la quantité de permanganate traversée. Cette quantité peut se déterminer en plaçant sur le trajet du faisceau lumineux une cuve à faces parallèles de 1 centimètre d'épaisseur, contenant une fraction de la solution devant ruisseler, mais diluée 10 fois, 20 fois, etc. On note au fur et à mesure les déviations du spot correspondant à l'affaiblissement du faisceau tombant sur la cellule. La figure 21 représente une des courbes que l'on a ainsi obtenues : en abscisses sont portées les épaisseurs de la nappe ruis-

selante évaluées en centièmes de millimètre, et en ordonnées les déviations du spot repérées sur une échelle graduée en centimètres. On peut ainsi évaluer une variation d'épaisseur de la nappe de 5 microns. Bien entendu, la brillance de la source lumineuse doit être maintenue rigoureusement constante, ce que l'on vérifie au moyen de nombreuses mesures.

Le tableau suivant reproduit une série de déterminations effectuées sur un ruissellement d'eau rencontrant une couche monomoléculaire d'acide oléique, pour différentes valeurs de la pente du plan, du débit, etc. C'est en somme l'étude quantitative du problème préliminaire n° III : dans la première colonne sont inscrites les épaisseurs h de la couche ruisselante avant la rencontre du front des molécules grasses : dans la deuxième colonne les épaisseurs H correspondantes après cette rencontre ; dans la troisième colonne est inscrit le rapport H/h .

h	H	H/h
0,180mm	0,280mm	1,560
0,160	0,250	1,565
0,125	0,200	1,595
0,120	0,190	1,585
0,075	0,125	1,667
0,105	0,165	1,608
0,095	0,150	1,570

ce qui donne pour la moyenne du rapport H/h : 1,592.

Nous avons vu, au cours du problème préliminaire n° III, que l'application des équations de Navier conduisait au nombre 1,587 pour la valeur du rapport H/h dans le cas où il n'y avait pas glissement entre la couche monomoléculaire et le liquide circulant dessous.

Le nombre 1,592 résultant de l'expérience conduit donc à penser que dans le cas de l'acide oléique et de l'eau il n'y a effectivement aucun glissement observable. La concordance des deux nombres s'effectue à 5 millièmes près, tandis que l'expérience ne permet qu'une évaluation de H/h à 5 centièmes près : cela provient de ce que le nombre 1,592 est une moyenne de résultats qui, on le voit, peuvent différer entre eux de près de 5 centièmes.

Avec les notations déjà employées, le gradient de la vitesse des couches d'eau, au contact des molécules d'acide oléique, est donné par la relation :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=H} = \frac{\rho g \sin \alpha}{2 \mu} H.$$

Dans les expériences décrites, on a en moyenne :

$$\text{grad } u_{(z=H)} \simeq 750 \text{ cm/sec/cm.}$$

Le coefficient de frottement $\lambda = \mu \text{ grad } u$ est donc de 7,5 dynes par centimètre

carré. En se reportant aux figures 11 et 13, on voit qu'un bourrelet d'étendue

$$\frac{30}{7,5} = 4 \text{ cm}$$

suffit alors à équilibrer une couche monomoléculaire d'acide oléique à molécules jointives ; c'est en effet l'ordre de grandeur des bourrelets observés dans ce cas.

b) CAS DU FLACON HORIZONTAL TOURNANT.

Pour se rendre compte que le glissement est nul à l'interface acide oléique-eau, on peut aussi utiliser le flacon horizontal tournant (fig. 10).

La pellicule d'eau entraînée par la paroi montante du flacon est extrêmement mince (inférieure à 1 dixième de millimètre pour une vitesse tangentielle de 30 cm/sec). On peut la supposer sans mouvement important relativement à cette paroi.

Lorsque les molécules grasses viennent se tasser en une couche monomoléculaire comprimée le long de la paroi descendante, la nappe d'eau s'engouffrant sous cette couche se trouve freinée et son mouvement devient celui qui est décrit dans le problème préliminaire n° II. Le calcul a montré alors que s'il n'y avait pas glissement à l'interface couche-liquide, les épaisseurs de la nappe en mouvement, mesurées avant et après la rencontre du front monomoléculaire gras, devaient être dans le rapport de 1 à 2.

La cellule photoélectrique permet encore de mesurer et de comparer ces épaisseurs. Il suffit de l'introduire dans le flacon et de l'éclairer, à travers la paroi en mouvement, avec une source lumineuse solidaire du même support. Une rotation de l'ensemble autour de l'axe passant par la cellule (fig. 22) permet au faisceau lumineux de traverser la nappe liquide entraînée par la paroi avant et après sa rencontre avec la couche grasse immobile.

La fatigue de la cellule est toujours une source de difficultés, car la rectification de l'intensité du faisceau doit se faire pour chaque mesure, la paroi du flacon ayant été nettoyée.

En réglant la vitesse tangentielle entre 30 et 40 cm/sec, on obtient un phénomène très stable avec de l'eau superficiellement contaminée par l'acide oléique ; c'est ainsi que dans le tableau suivant sont inscrites les valeurs h et H des épaisseurs de la nappe d'eau, avant et après sa rencontre avec la couche immobile d'acide oléique :

h	H	H/h
0,045 mm	0,095 mm	2,11
0,060	0,115	1,92
0,065	0,130	2
0,070	0,130	1,86
0,070	0,135	1,93
moyenne de H/h : 1,964.		

On est encore conduit à admettre qu'à l'interface acide oléique-eau, il n'y a aucun glissement observable.

Le gradient de vitesse est cependant considérable au contact de la couche monomoléculaire : dans le cas d'une vitesse tangentielle de 30 cm/sec et de l'épaisseur observée 0,013 cm, la valeur de ce gradient est de 2 300 cm/sec/cm; c'est-à-

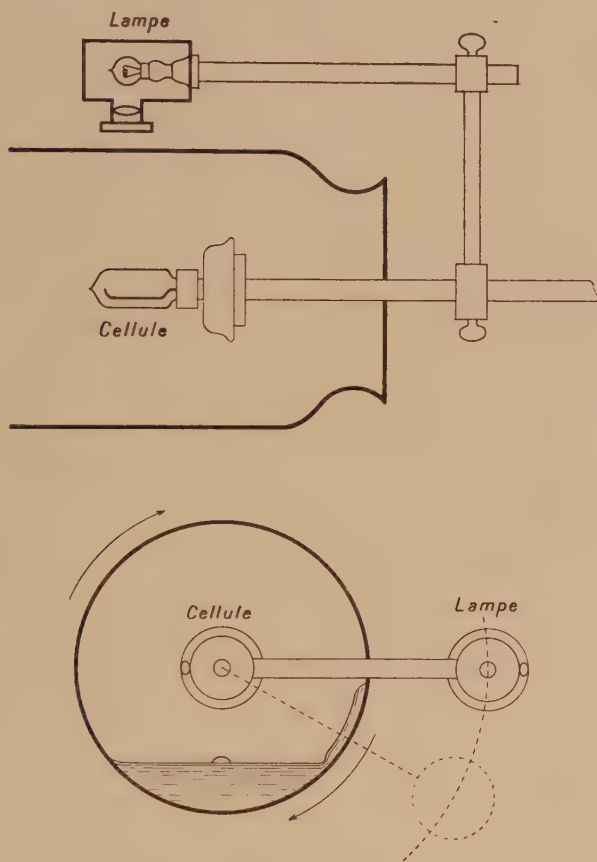


FIG. 22.

dire qu'au sein d'une masse d'eau où régnerait un tel gradient deux particules distantes de 1 cm auraient une vitesse relative de 23 mètres par seconde. Le frottement subi par 1 cm² de la couche monomoléculaire est alors à 15° C :

$$\lambda = \mu \text{ grad } u = 0,011 \times 2300 = 25,3 \text{ dynes,}$$

c'est-à-dire que 1,19 cm doit être la dimension du bourrelet qui équilibre une pression saturante de 30 dynes : c'est en effet l'ordre de grandeur du bourrelet observé dans ce cas.

Mobilité d'une couche mince étendue à la surface de l'eau.

La précision avec laquelle la mesure de H est effectuée (5 microns) ne permet cependant pas d'affirmer que la vitesse de glissement W est rigoureusement nulle à l'interface couche monomoléculaire-eau. En prenant les nombres de l'exemple numérique précédent, la relation

$$W = \varepsilon \text{ grad } u$$

permettrait de supposer une vitesse $W = 5 \cdot 10^{-4} \times 2\,300 = 1,15 \text{ cm/sec}$, inobservable dans l'expérience. Si un tel glissement pouvait avoir lieu entre une couche monomoléculaire d'acide oléique et des molécules d'eau *supposées fixes* (par exemple fixées à un support solide), on devrait pouvoir observer dans ce cas une *décompression rapide* au sein des couches minces et une *propagation également rapide* des molécules d'acide gras sur des assises *immobiles* de molécules d'eau. Nous verrons, dans la deuxième partie de ce travail, qu'un tel phénomène *ne se produit pas* et qu'il faut bien admettre un *ancrage complet* entre les molécules d'acide gras et la couche d'eau-support.

Une expérience simple permet d'ailleurs de se rendre compte que l'extension de l'acide oléique à la surface de l'eau ne peut se faire rapidement qu'autant que les molécules d'eau ont elles-mêmes la liberté de se mouvoir rapidement, c'est-à-dire qu'il faut que l'eau soit en couche *suffisamment épaisse* pour qu'il n'y règne qu'un faible gradient de vitesse et par conséquent qu'il ne s'y développe que de faibles frottements.

Dans une grande cuvette de carton noir, propre, mouillable, on verse une faible quantité d'eau et, en soulevant un coin de la cuve, on rassemble cette eau dans le coin opposé ; on saupoudre de talc l'eau ainsi rassemblée et le fond de la cuve resté mouillé par une couche de quelques centièmes de millimètre d'eau. Si l'on touche cette partie du fond ainsi découvert avec une baguette enduite d'acide oléique, on constate qu'autour du point qui a été touché, le talc est très lentement repoussé par une très lente extension des molécules d'acide oléique.

Il suffit alors de replacer la cuve horizontalement et d'amener ainsi la nappe d'eau épaisse au contact du point souillé pour constater, sur la nappe d'eau épaisse, une rapide extension de la couche grasse, qui repousse le talc en réalisant « l'explosion » à deux dimensions décrite par H. Devaux [3].

Conséquences des résultats précédents.

L'absence de glissement observable à l'interface acide oléique-eau montre que la viscosité du système en mouvement ne présente pas de discontinuité à la limite. On peut dire, sans faire d'hypothèse spéciale sur l'affinité de l'acide gras pour l'eau, que son action sur la couche d'eau contiguë est du même ordre que l'action d'une couche d'eau en contact avec une autre couche d'eau.

On peut observer qu'une solution normale d'acide chlorhydrique ne modifie pas cette action. Cela n'est pas surprenant, car dans une telle solution il y a beaucoup plus de molécules d'eau que de molécules d'acide chlorhydrique : pour 1 molécule susceptible de « refouler » l'acide oléique, il y en a environ 50 qui tendent à l'accrocher.

Par contre, lorsqu'une couche monomoléculaire reste longtemps adsorbée sur de l'eau fortement colorée au permanganate de potassium, le rapport h/H mesuré au cours de l'expérience du flacon tournant est systématiquement trop faible. Il faut nettoyer la surface de l'eau et mettre de l'acide oléique frais pour retrouver le nombre 2. Ce mode d'observation peut donc permettre l'étude de l'affinité entre couche adsorbée et liquide support.

L'intérêt des expériences décrites réside également en ce qu'elles font intervenir des phénomènes où les couches monomoléculaires se déplacent « *en bloc* », sans être le siège de mouvements à deux dimensions, semblables à ceux signalés récemment par Dervichian et Joly [4]. La *viscosité superficielle* n'intervient donc pas et l'on peut étudier ainsi isolément ce que l'on peut appeler la « *viscosité à la limite* ».

Mécanisme des phénomènes observés.

On peut maintenant se faire une idée exacte et complète du mécanisme des phénomènes décrits.

Lorsqu'on agite un flacon contenant un liquide contaminé superficiellement par des molécules grasses, celles-ci sont dispersées dans la masse du liquide et, dès que le calme renaît, elles se précipitent vers les surfaces libres.

La surface libre du liquide reposant au fond du flacon est rapidement recouverte d'une couche monomoléculaire, dont rien ne vient troubler la formation. Il n'en est pas de même à la surface libre du ruissellement qui s'effectue le long de la paroi : malgré le caractère lamellaire du mouvement, la surface libre est constamment renouvelée ; de plus, il n'y a pas, dans cette mince nappe, de grandes réserves de molécules grasses, ce qui fait que la surface libre est recouverte d'une couche très diluée. Cette couche ne devient jointive que par le tassement des molécules contre celles de la couche qui recouvre le liquide reposant au fond ; c'est ce tassement le long de la surface ruisselante qui produit, grâce au mécanisme déjà analysé du frottement à l'interface, l'édification d'une gaine épaisse limitée par un anneau brillant (fig. 5 et 6, chapitre II). Si les parois d'un flacon sont humides, les molécules grasses peuvent également remonter du bas lorsqu'on touche le liquide avec une baguette souillée de corps gras, et produire un phénomène analogue, l'anneau brillant étant semblable à l'anneau de Labrouste [5], sur lequel nous reviendrons dans le chapitre suivant. Il ne se présente alors pas l'édification nette de la gaine épaisse que nous avons décrite dans le cas d'un ruissellement ; au contraire, il se produit une sorte de balayage de la paroi et un amincissement de la couche humide.

Le même mécanisme préside à la réalisation des autres phénomènes décrits : dans le flacon tournant, par exemple, la paroi montante entraîne avec rapidité une mince nappe liquide sur laquelle la couche monomoléculaire grasse se trouve être rapidement décompressée.

Nous avons déjà fait remarquer que, à la base de toutes les gaines épaisses qui

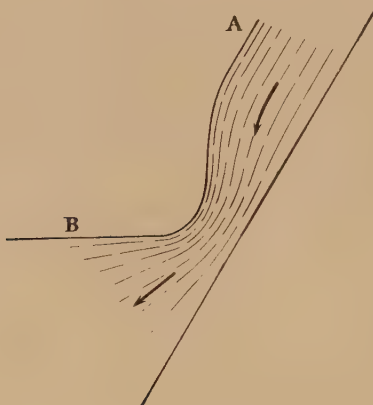


FIG. 23.

s'édifiaient grâce à la contamination superficielle, l'on pouvait observer un étranglement (fig. 23) au moment où celui-ci rejoignait une nappe en repos.

De toutes manières, il faut, entre les parties A et B de la surface libre, une portion de surface tournant sa concavité vers l'extérieur. Le frottement tangent qui s'applique en chaque point de la couche grasse tend à développer celle-ci et à étrangler l'écoulement.

Cependant il intervient ici le fait que des rides capillaires se forment ou s'amorcent lorsque du liquide en mouvement heurte un obstacle. La relation entre ces rides et la contamination superficielle sera précisément étudiée dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

1. OLLIVIER. — *C. R.*, t. 142, p. 266 (1905).
2. HEIN et BÄHR. — *Zeit. Ph. Ch.*, 38 B (1937), 270-274.
3. H. DEVAUX. — Recherches sur les lames très minces liquides ou solides. *Proc. verb. Soc. Phys. de Bordeaux* (nov. 1903).
4. DERVICHIAN et JOLY. *C. R.*, t. 204, p. 1318 (3 mai 1937).
5. H. LABROUSTE. — *Ann. de Phys.*, S. 9, t. XIV, p. 614 (1920).

CHAPITRE V

DÉFORMATION DES RIDES DE PONCELET PAR LA CONTAMINATION SUPERFICIELLE

Formation des rides de Poncelet (1).

Il est facile de se représenter un objet quelconque ou un diapason heurtant périodiquement la surface d'une eau tranquille. Des cercles prennent naissance et s'élargissent. La distance qui sépare deux cercles consécutifs, c'est-à-dire la longueur d'onde du phénomène, est fixée par la périodicité de la source. Dans certaines conditions, on peut ainsi entretenir une ondulation continue et régulière, dont la vitesse de propagation est fonction de la longueur d'onde, la surface de l'eau étant un milieu dispersif.

Si la source perturbatrice se déplace plus lentement que ne se propagent les perturbations qu'elle émet, aucun des cercles formés n'empiète sur les cercles voisins. Par contre, si la vitesse de la source est supérieure à celle des perturbations, les cercles se coupent les uns les autres, admettent à chaque instant une enveloppe qui est un lieu d'accumulation d'énergie et qui fait partie de ce que l'on nomme le sillage de l'objet en mouvement. Cet objet, avançant toujours les perturbations qu'il émet, se trouve constamment en eau tranquille. A l'échelle d'un phénomène un peu différent, l'étrave d'un paquebot rapide fend une eau toujours calme, tandis qu'elle projette en avant des vaguelettes lorsque le même paquebot se meut lentement dans un port.

Un calcul simple montre que lorsqu'une source en mouvement émet plusieurs perturbations, seules les perturbations dont la vitesse de propagation est la même que la vitesse de la source prennent une amplitude considérable ; elles accompagnent alors la source, sont en phase avec elle et peuvent ainsi être à chaque instant renforcées. La source se déplace au milieu d'un « sillage ».

Que se passe-t-il par exemple lorsque la pointe d'un stylet, source perturbatrice non périodique, est déplacée au contact d'une eau tranquille ? De même que l'action complexe d'un archet sur une corde tendue a finalement pour effet l'éta-

(1) Un exposé détaillé de cette question se trouve dans l'ouvrage de H. Bouasse intitulé « Houles, rides, seiches et marées ».

blissement des seules vibrations stables correspondant à l'état de la corde (masse, tension), vibrations qui seules peuvent être renforcées par une action prolongée de l'archet, de même à la surface de l'eau fendue par la pointe du stylet, s'établissent seules les rides capillaires susceptibles d'être, à chaque instant, renforcées par l'action complexe de la pointe, c'est-à-dire les rides dont la vitesse de propagation est, comme nous l'avons vu, voisine de la vitesse du stylet. Ce système de rides qui accompagne le mobile constitue ce que l'on appelle des *rides de Poncelet*.

Le phénomène ne dépend que des vitesses relatives de l'eau et du corps perturbateur : c'est ainsi que dans un ruisseau calme, chaque herbe qui émerge est entourée d'un système immobile de rides de Poncelet.

Il est visible que l'étude de ce phénomène ne peut être tentée que si l'on connaît la relation qui lie la vitesse V de propagation et la longueur d'onde λ des ondulations périodiques qui se propagent à la surface d'un liquide.

Relation de Lord Kelvin.

Elle s'applique à un train rectiligne de rides capillaires ; c'est-à-dire suffisamment petites pour que la tension superficielle joue un rôle appréciable. Elle relie précisément la vitesse de propagation V du train, sa longueur d'onde λ , la tension superficielle A et la masse spécifique ρ du liquide à la surface duquel le train se propage.

Cette relation est trop connue pour qu'on en donne ici une démonstration. Si h est la profondeur de la nappe liquide, elle s'écrit :

$$(1) \quad V^2 = (\lambda N)^2 = \left[g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{A}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda} \right] \operatorname{tgh} \frac{2\pi h}{\lambda}.$$

Elle se vérifie particulièrement bien pour les nappes liquides profondes ($\operatorname{tgh} \frac{2\pi h}{\lambda} = 1$).

Plaçons-nous dans ce cas :

$$V^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{A}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda}$$

ou

$$(2) \quad \rho g \lambda^2 - 2\pi \rho V^2 \lambda + 4\pi^2 A = 0.$$

A la vitesse V peuvent se propager deux systèmes d'ondes correspondant aux deux racines du trinôme (2) en λ . Le train correspondant à la plus petite racine est constitué par des *rides capillaires*. Le train correspondant à la plus grande racine est constitué par des *ondes de gravité*.

La condition de réalité de ces racines, et par conséquent de ces ondes, est :

$$V^4 \geq \frac{4 g A}{\rho}.$$

Il existe donc une vitesse minimum V_0 de propagation et à cette vitesse correspond la longueur d'onde commune aux deux catégories d'ondulations :

$$\lambda_0 = 2 \pi \sqrt{\frac{A}{\rho g}},$$

ce qui permet d'écrire :

$$V^2 = \frac{V_0^2}{2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} + \frac{\lambda_0}{\lambda} \right).$$

Lorsque $V > V_0$, deux trains sont susceptibles de se propager et chacun d'eux a une vitesse de groupe Φ qui lui est propre :

$$\Phi = V - \lambda \frac{dV}{d\lambda} = V \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 - \lambda_0^2}{\lambda^2 + \lambda_0^2} \right],$$

λ étant l'une ou l'autre des racines de l'équation (2). Pour les rides purement capillaires (λ petit devant λ_0) :

$$\Phi = \frac{3}{2} V \quad (\Phi > V).$$

Pour les ondes de gravité :

$$\Phi = \frac{V}{2} \quad (\Phi < V).$$

Que se passe-t-il alors lorsque l'on promène au contact d'une eau tranquille la pointe du stylet ? Nous avons vu qu'il pouvait s'établir tout système d'ondulations ayant même vitesse que le stylet. Si la vitesse V de ce dernier est supérieure à V_0 , les deux systèmes (capillaire et de gravité) s'établiront sans se gêner aucunement, car le premier (rides de Poncelet) ayant une vitesse de groupe $\Phi > V$ précèdera le mobile perturbateur, tandis que le second, dont la vitesse de groupe $\Phi < V$, le suivra ; les deux systèmes formeront une figure invariable accompagnant le mobile. La seule variation que subira cette figure sera une extension toujours plus grande due aux vitesses de groupe. C'est ainsi que lorsqu'on déplace une large palette au contact de l'eau, elle est précédée de menues rides arrivant à se multiplier sur plus de 20 centimètres au bout de 1 ou 2 secondes.

Dans le cas où le liquide est l'eau : $\rho = 1$, $A = 75$, la vitesse minimum en dessous de laquelle il n'existe pas de rides de sillage est $V_0 = 23,1$ cm/sec et la longueur d'onde correspondante $\lambda_0 = 1,71$ cm.

Si par contact d'un corps gras susceptible de former à la surface de l'eau une couche monomoléculaire, la tension superficielle est réduite de 30 dynes, comme c'est le cas pour une couche saturée d'acide oléique, la densité ρ ne varie pas, et on a :

$$V_0 = 20,47 \text{ cm/sec} \quad \lambda_0 = 1,32 \text{ cm.}$$

La formule de Lord Kelvin, qui ne tient compte que de la variation du coefficient A , ne laisse pas prévoir de bien grandes modifications des phénomènes.

La réalité est cependant toute différente. Nous allons essayer d'en observer quelques aspects et de les interpréter.

Observation et photographie des rides.

Poursuivant l'étude des ruissellements et des mouvements d'une surface liquide libre, nous ne considérerons que les rides de Poncelet provoquées par les heurts de l'eau contre elle-même au cours des mouvements que l'on peut imprimer à une cuvette.

Une large cuvette (50 cm $\times$ 60 cm) en carton noir est favorable à l'observation. Au repos, il suffit que la nappe ait une épaisseur de 3 ou 4 cm.

Les photographies des rides ont été obtenues comme précédemment, sans appareil photographique, en posant la plaque sensible au fond de la cuvette (dans l'eau) et en faisant jaillir une étincelle électrique au-dessus de la cuvette.

Chaque ride joue le rôle de dioptré cylindrique, condense la lumière sur la plaque et y laisse sa trace.

Si l'étincelle jaillit suffisamment au-dessus de la cuvette (50 cm environ), on obtient, sur la plaque photographique, l'image des rides en vraie grandeur, ce qui permet immédiatement des mesures directes.

Les plaques sensibles devant être manipulées à découvert, il est nécessaire d'opérer dans une salle parfaitement obscure, où seule une lampe rouge éclaire la surface de l'eau, permettant ainsi de suivre les phénomènes et de les photographier au moment voulu.

On peut obtenir une petite étincelle très ponctuelle entre les deux extrémités d'un fil de magnésium ; la lumière ainsi produite est tellement actinique qu'une étincelle de la grosseur d'une tête d'épingle suffit à impressionner les plaques situées sous l'eau. On relie les deux bornes de l'éclateur à une bouteille de Leyde et au circuit secondaire d'une bobine d'induction.

Une étincelle isolée, comme il est nécessaire d'en produire, s'obtient en coupant brusquement le courant dans le primaire de la bobine. Pour que l'observateur ait les mains libres tout en déclenchant à son gré l'étincelle, il lui suffit, avec le pied, d'actionner une pédale qui déclenche un interrupteur et coupe le courant au moment voulu. L'étincelle ayant une durée extrêmement courte, les photographies sont toujours d'une grande netteté.

Tous les phénomènes enregistrés ainsi sont du reste visibles à l'œil nu, mais d'une façon très fugitive.

Rôle de la contamination superficielle.

Remplissons une grande cuvette en carton noir d'une nappe d'eau de 3 à 4 cm d'épaisseur. En soulevant un côté de la cuvette et en le ramenant un peu brusquement à sa hauteur primitive, on provoque d'abord un déplacement d'ensemble

de l'eau vers le côté le plus bas, puis apparaît une vague qui déferle sur toute la surface restée superficiellement calme de l'eau.

Examinons d'abord le cas de l'eau propre.

Ainsi que la théorie précédente le laisse prévoir *et à la condition que la surface de l'eau ne soit souillée d'aucune molécule grasse*, le front de cette vague est immédiatement précédé d'un train de rides de Poncelet. La figure 24 représente le

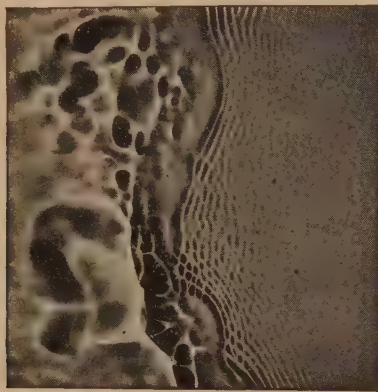


FIG. 24.

front de la vague qui se déplace de la gauche vers la droite et le train de rides qui le précède. On peut vérifier sur le cliché la propriété qu'ont les rides de Poncelet d'interférer, alors qu'elles ne possèdent pas celle de se réfléchir. C'est au contact du front de la vague que les rides ont le maximum d'amplitude ; celle-ci décroît avec la distance à l'obstacle perturbateur. Les crêtes sont *équidistantes entre elles* et, comme la figure est leur image en vraie grandeur, il suffit de mesurer sur elle cette équidistance pour avoir la longueur d'onde λ , qui est d'environ 1 mm. Ce nombre étant petit devant $\lambda_0 = 1,71$ cm, on peut appliquer la formule réduite :

$$V^2 = \frac{2 \pi A}{\rho \lambda},$$

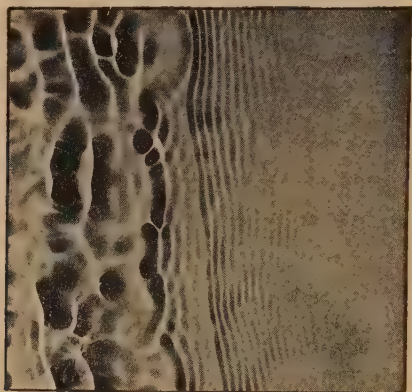
ce qui donne pour la vitesse V de la vague par rapport à la surface d'eau sur laquelle elle déferle :

$$V = 68 \text{ cm/sec.}$$

Quelle va être l'influence d'une couche monomoléculaire à la surface de l'eau ? Si l'abaissement de la tension superficielle agissait seul, on aurait, pour une même vitesse V , une contraction de la longueur d'onde déterminée par la relation :

$$\frac{2\pi}{\rho} \frac{A}{\lambda} = \frac{2\pi}{\rho} \frac{A'}{\lambda'}.$$

Il est facile d'observer que les phénomènes sont tout différents. On sait que le contact de la graisse des doigts suffit à souiller légèrement une grande surface d'eau ; c'est ainsi que, lorsqu'on retire avec la main la première plaque de photographie disposée primitivement au fond de l'eau en évitant tout contact avec les doigts, la surface du liquide se trouve être recouverte d'une couche monomolécu-



1 2

FIG. 25.

laire grasse, du reste très diluée. Cela suffit à changer les phénomènes ; sur le cliché 25 on constate qu'il y a *deux* trains de rides de Poncelet : l'un qui précède immédiatement la vague à son contact et qui est assez mal formé, et l'autre, très bien formé, qui précède la vague de plusieurs millimètres.

Si l'on augmente la contamination superficielle en touchant la surface de l'eau avec une baguette enduite d'acide oléique, c'est-à-dire si l'on dépose à la surface de l'eau une couche monomoléculaire dont la pression superficielle est voisine de la saturation, les phénomènes sont encore plus frappants. La figure 26, qui les représente, montre qu'au contact immédiat de la vaguelette il n'y a plus qu'un système très flou de rides, tandis qu'un beau système la précède de 2 cm. (R. Méri-goux [1].)

En augmentant le degré de contamination, on accentue les phénomènes : on peut ainsi observer un train de rides précédant la vague de près de 10 cm, tandis qu'une région lisse l'en sépare.

Pour pénétrer le mécanisme de ces phénomènes, il faut saupoudrer de talc la surface de l'eau. Au repos, cette surface apparaît alors régulièrement pointillée de blanc. Lors du balancement de la cuvette, la surface commence par augmenter, par suite du déplacement de l'eau vers un bord ; on voit les grains de talc s'espacer.

S'il se trouve alors une couche monomoléculaire à la surface de l'eau, celle-ci est décomprimée et peut même devenir à molécules *non jointives*. Lorsque, après le heurt contre le bord, l'eau forme une vague qui revient déferler sur la surface ainsi dilatée, elle repousse devant elle les molécules grasses comme le ferait une raclette.

Les molécules se tassent devant elle et ce tassement est rendu visible par le

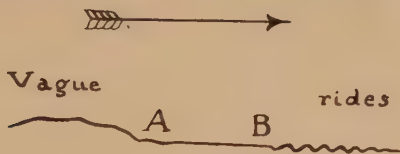


FIG. 26.

resserrement des grains de talc, entre les régions A et B (fig. 26) ; la vague pousse devant elle une bande plus blanche de talc. En réalité c'est une « plaque » monomoléculaire, qui est poussée par la vague comme le serait un radeau.

Or nous avons montré au cours de ce travail qu'une couche de molécules grasses ne pouvait se déplacer à la surface de l'eau sans subir un frottement de coefficient λ et une variation de sa pression p , d'un point à un autre, dans le sens du mouvement, telle que

$$dp = - \lambda dx.$$

La pression de la couche, ou encore l'abaissement de la tension superficielle, est ainsi plus forte dans la région A que dans la région B. Dans la région des rides précédant B, les molécules ne sont pas jointives (l'abaissement de tension est 0,5 dyne) ; elles n'ont pas de mouvement d'ensemble, car, isolées les unes des

autres, elles ne sont heurtées et englobées dans l'ensemble A B que l'une après les autres ; (fig. 27, où la représentation normale des molécules non jointives n'a qu'une valeur schématique). Rien n'empêche les rides de Poncelet de se former dans cette région. Elles se forment, en effet, à partir du front monomoléculaire qui avance et joue le rôle d'obstacle en mouvement. Ce résultat présente du reste un certain intérêt théorique. On explique en effet la formation des rides de Poncelet par une perturbation que l'on ne définit pas avec précision et l'on a imaginé de nombreuses expériences (bâton coudé, effleurements) pour prouver qu'une perturbation uniquement superficielle suffisait à former ce sillage. Or on ne peut pas se servir de moins d'une molécule pour constituer l'obstacle ; la formation des rides à partir d'un front monomoléculaire, comme le révèlent les expériences

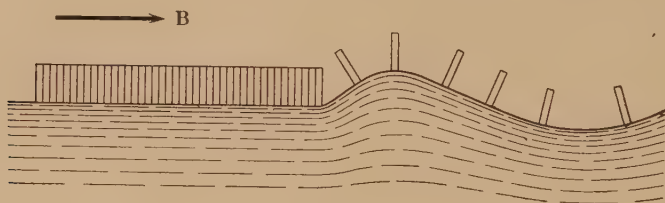


FIG. 27.

décrites ici, est donc la meilleure preuve expérimentale qu'on puisse donner de cette condition.

L'étude des phénomènes se situant dans la région A B fait intervenir l'établissement de rides sur une surface dont la tension superficielle varie d'un point à un autre. Nous allons d'abord étudier leur stabilité.

Cas d'une tension superficielle non uniforme.

Imaginons une surface liquide dont la tension superficielle varie d'une façon continue d'une région I à une région II.

Si un train de rides capillaires se propage en I, sa vitesse V et sa longueur d'onde λ sont liées par la relation :

$$V^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{A(I)}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda},$$

A (I) étant la tension superficielle dans la région I.

Que devient ce train s'il se dirige vers la région II ?

Sa longueur d'onde λ et sa vitesse V, en accord dans la région I, ne le seront plus

dans la région II, car dans cette région les trains qui peuvent se propager satisfont à la relation :

$$V^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{A \text{ (II)}}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda},$$

A (II) étant la tension superficielle dans la région II.

Si l'on admet le cas le plus favorable au train, c'est-à-dire qu'il puisse continuer à se propager en se transformant d'une façon continue tout en étant entretenu dans la région I, une quantité ne doit pas varier : c'est la fréquence N en un point (1).

Si N_I est sa fréquence en I :

$$V_I^2 = (\lambda_I N_I)^2 ;$$

cette fréquence doit se retrouver en II, ce qui définit la longueur d'onde transformée :

$$(N_I \lambda_{II})^2 = g \frac{\lambda_{II}}{2\pi} + \frac{A \text{ (II)}}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda_{II}}$$

et la vitesse transformée :

$$(V_{II})^2 = (\lambda_{II} N_I)^2.$$

Si $A_I > A_{II}$, comme N est une fonction toujours décroissante de λ , on a $\lambda_{II} < \lambda_I$ et $V_{II} < V$. Les crêtes, en passant de la région I à la région II, se resserrent et se ralentissent. Comme les rides capillaires ont une fréquence minimum plus grande en II qu'en I, tout un groupe de rides pouvant partir de I n'auront pas leur correspondantes en II, tout au plus elles pourront se transformer en onde de gravité. De toutes manières, dans le mouvement du train, les crêtes auront entre elles des vitesses relatives tendant à les contracter.

Si $A_I < A_{II}$, tous les trains capillaires passant en I ont leurs correspondants en II, mais il y a une augmentation de la longueur d'onde : $\lambda_{II} > \lambda$, et de la vitesse : $V_{II} > V_I$. Les crêtes, au cours de cette propagation, ont entre elles des vitesses relatives tendant à les disperser.

Que résulte-t-il de ces faits quant à la formation d'un sillage et en particulier pour l'établissement d'un système de rides de Poncelet ? Un tel système, nous l'avons vu, n'est possible, sur une surface de tension superficielle uniforme et pour une vitesse V de l'obstacle constante, que du fait que l'obstacle tend à s'entourer du train de rides qui se propage précisément avec la vitesse V. Il y a accumulation constante d'énergie dans ces crêtes, qui sont le résultat de tous les systèmes antérieurement formés et dont les actions se superposent et s'ajoutent à chaque point et à chaque instant, car ils sont constamment en accord dans l'espace et dans le temps.

(1) Sans cela il y aurait accumulation indéfinie de crêtes entre I et II ou au contraire raréfaction indéfinie de ces crêtes.

Il ne peut plus être question d'un tel accord dans le cas d'une tension variable, que nous examinons ici.

Si au temps t_1 le mobile perturbateur passe en I, le train qui est susceptible de l'accompagner est tel que :

$$V^2 = g \frac{\lambda_I}{2\pi} + \frac{A(I)}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda_I}$$

et

$$\lambda_I N_I = V.$$

Ce train ne peut arriver en II qu'avec la longueur d'onde λ_{II} définie par :

$$(N_I \lambda_{II})^2 = g \frac{\lambda_{II}}{2\pi} + \frac{A(II)}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda_{II}}$$

et la vitesse $V_{II} = N_I \lambda_{II}$; ensuite ce train tend à poursuivre sa marche et sa transformation.

Lorsque le mobile passe en II, il tend à être accompagné du train de longueur d'onde λ'_{II} défini par :

$$(V)^2 = (N_I \lambda_I)^2 = g \frac{\lambda'_{II}}{2\pi} + \frac{A(II)}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda'_{II}};$$

λ'_{II} est bien différent de λ_{II} puisqu'il ne satisfait pas à la même relation.

Ainsi, de la région II peuvent partir *deux trains différents* ; il en part en réalité une infinité, qui tendent à se brouiller d'autant plus que la variation de tension est plus grande par rapport aux longueurs d'onde et aux vitesses.

On voit que, par le seul fait de la non uniformité de la tension, il n'existe plus de vrai sillage ni de vrai système de rides de Poncelet autour du mobile perturbateur en mouvement (R. Méricoux [6]).

Rôle du frottement à l'interface.

Il n'y a pas que l'impossibilité de satisfaire aux conditions d'accord qui gêne l'établissement des rides de sillage sur une surface dont la tension superficielle n'est pas uniforme.

Lorsque la variation de tension est due à l'inégalité de la pression superficielle au sein d'une couche adsorbée à la surface, nous avons vu que *cette variation s'accompagnait toujours d'un frottement à l'interface couche-liquide*, ce frottement équilibrant précisément les pressions différentes de deux régions voisines. Un pareil frottement ne va pas sans gradient de vitesse dans la couche sous-jacente du liquide support, ce qui ne peut être qu'un obstacle à la formation des rides. L'influence de ce gradient apparaît surtout lorsqu'il est très élevé, comme au sein d'une mince couche liquide circulant le long d'une paroi ; pour s'en rendre

compte, il suffit de faire avancer une mince nappe d'eau sur le fond mouillé d'une cuvette.

Lorsque la surface libre de l'eau est rigoureusement propre, un beau train de



FIG. 28.

rides de Poncelet précède le front de nappe (fig. 28), tandis que si une couche monomoléculaire souille la surface de l'eau, on se retrouve dans le cas de la nappe en contact avec une paroi en mouvement (flacon tournant), le phénomène ne

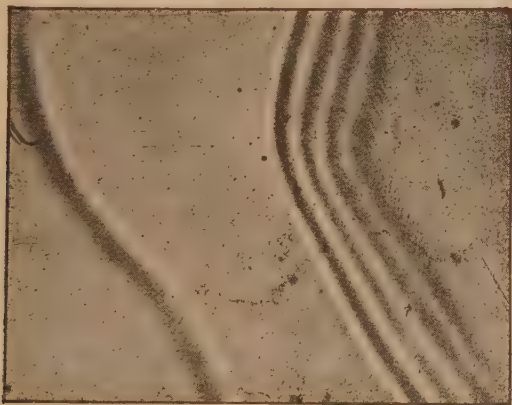


FIG. 29.

dépendant que des vitesses relatives. Dans ce cas, un bourrelet large et plat précède la nappe et c'est ce bourrelet qui est précédé du train de rides (fig. 29).

Nous avons déjà vu qu'une vaguelette, comme tout objet perturbateur, joue

vis-à-vis de la couche adsorbée le rôle de raclette ; au lieu de posséder, par rapport à la surface, une vitesse suffisante pour former de belles rides, elle pousse devant elle, dans un mouvement d'ensemble, une sorte de plaque monomoléculaire à molécules jointives. Il en résulte, sous la couche monomoléculaire en mouvement, l'existence d'un gradient de vitesse, ce gradient étant grand lorsque la nappe d'eau est très mince.

L'expérience, effectuée avec des nappes d'eau très minces, révélant une disparition complète du sillage dans la partie contaminée, montre que l'intervention du gradient de vitesse est primordiale dans l'effacement du sillage et la dissipation de l'énergie au sein des couches sous-jacentes.

L'expérience est d'autant plus significative que, en avant du front des molécules jointives, c'est-à-dire dans une région où n'existe pas de mouvement d'ensemble et par conséquent où ne règne pas de gradient de vitesse, les rides de Poncelet sont très bien formées, bien qu'à cet endroit l'épaisseur de la mince nappe d'eau soit 2 fois plus faible que sous la couche grasse (Problème III, chapitre IV).

Tous ces facteurs ne jouent pas toujours aussi fortement que dans les phénomènes qui ont été enregistrés ici ; mais on peut être certain qu'ils jouent toujours plus ou moins et que, si l'on observe couramment des rides sur une surface contaminée, celle-ci, *à cause des mécanismes complexes que nous venons d'étudier, n'en a pas moins une tendance à s'aplanir et à disperser son énergie superficielle vers ses couches profondes* ⁽¹⁾.

Filage de l'huile.

On sait que depuis la plus haute antiquité les marins, au cours des tempêtes, « filent de l'huile » à la surface de la mer pour en calmer les mouvements. Le navire est ainsi entouré d'une tache d'huile de très grand diamètre, pouvant même se réduire à une immense couche monomoléculaire. Tache d'huile et navire « fuyant ensemble devant le temps », le bateau se trouve être entouré d'une région de calme relatif. Tout se passe comme si le vent avait moins de prise sur les vagues et ne favorisait pas, de ce fait, leur déferlement.

De nombreuses théories ont déjà été données de ce phénomène (voir Aitken [1 bis], Vice-amiral Cloué [2], Van der Mensbrugghe [3], Adam [4], Woog [5]):

(1) Le simple fait de l'abaissement de la tension A a au contraire pour effet de resserrer les crêtes pour une même vitesse donnée V et à les creuser pour une même énergie de propagation

$$\frac{\pi^2}{\lambda} \zeta^2 A.$$

(ζ étant la hauteur de la crête).

cependant, les observations qui ont été faites au cours de ce travail et les conclusions du paragraphe précédent auxquelles elles aboutissent sont susceptibles d'apporter une certaine lumière sur le mécanisme exact qui préside à l'élaboration de ce phénomène (R. Méricoux [6]).

Sur le flanc d'une vague, les rides de Poncelet doivent sans aucun doute jouer un rôle prépondérant, car elles précèdent la plus minime vaguelette formée sous l'influence du vent.

Or, nous avons vu combien la présence d'une couche monomoléculaire adsorbée contrariait leur stabilité et provoquait parfois l'effacement *immédiat* des sillages capillaires.

L'énergie des sillages capillaires tend donc à se dissiper en mouvements dans les couches profondes, la surface a de ce fait tendance à rester unie, et cela, comme nous l'avons vu, non pas à cause du simple abaissement de tension, mais à cause des mécanismes nombreux et complexes précédemment étudiés. Sur le flanc d'une vague moins plissée, le vent a d'abord moins de prise et une partie de l'énergie qu'il est encore susceptible de lui communiquer, au lieu de s'accumuler à la surface sous formes de rides de sillage, tend à se dissiper à l'intérieur de l'eau.

Si l'influence du filage de l'huile est une question vaste et d'aspects multiples, on est en droit de penser que l'instabilité des sillages capillaires qui en résulte est un de ces aspects et non des moindres.

L'anneau de M. Labrouste.

Nous avons déjà signalé que M. Labrouste [7] a décrit en 1913 un exemple remarquable de trouble que la présence d'une couche monomoléculaire peut introduire dans la configuration de la surface libre d'un liquide.

Ce phénomène consiste en ce que la limite d'une couche monomoléculaire à molécules jointives adsorbée à la surface de l'eau projette son image, au fond de la cuvette, sous la forme d'une *ligne brillante*. Le mécanisme nous en paraît parfaitement clair maintenant : s'il y a variation brusque de pression superficielle, c'est qu'il y a mouvement de liquide par rapport au front des molécules jointives et par conséquent amorce d'un système de rides de Poncelet. Si le mouvement est faible, comme dans les exemples décrits par M. Labrouste, le sillage peut se réduire à une seule ride, laquelle, si mal amorcée soit-elle, suffit à jouer le rôle de lentille cylindrique et à donner son image sur le fond de la cuvette sous forme d'une ligne focale lumineuse ⁽¹⁾.

(1) Dans le cas de mouvements rapides et irréguliers comme ceux que l'on peut observer à la surface des ruisseaux ou dans les biefs conduisant à une turbine, les plages contaminées sont limitées d'une façon visible soit par une ligne de Labrouste, soit par un train de Poncelet et il n'est pas rare d'observer dans ce cas que des tourbillons se forment de préférence contre cette discontinuité et suivent celle-ci dans ses déplacements.

Frottement interfacial, pression superficielle et affinités chimiques.

De l'ensemble des recherches qui viennent d'être décrites, on peut en particulier dégager, relativement aux propriétés des couches monomoléculaires, les indications qui suivent.

Pression superficielle.

Lorsqu'Agnès Pockels [8] voulut rassembler les molécules grasses adsorbées à la surface de l'eau au moyen d'une bandelette de papier, elle constata qu'une force s'opposait à ce rassemblement et elle employa pour la première fois, à cette occasion, l'expression de « *pression superficielle* » au sein d'une couche mince.

Bien que les forces observées sur les bandelettes de papier ou autres montages analogues (canons à deux dimensions, etc.) ne démontrent en toute rigueur que l'existence d'une différence d'énergie superficielle entre eau propre et eau souillée, les physiciens n'en ont pas moins, une fois pour toutes, considéré comme identiques l'abaissement de tension et la pression superficielle.

Les expériences que nous avons décrites ne font que confirmer l'hypothèse de la pression superficielle ; en effet, l'équilibre d'une couche monomoléculaire étendue sur un liquide en mouvement et l'existence d'un frottement entre couche et liquide support font intervenir une action antagoniste, équilibrant la résultante des forces de frottement appliquées sur chaque élément de la couche, action qui ne peut être qu'une véritable *pression à deux dimensions* p , dont l'accroissement dans le sens du courant est (voir Chapitre III, p. 29) :

$$\Delta p = \lambda d\xi = \mu \operatorname{grad} \nu d\xi$$

ou $\xi = -x$ et où λ est le coefficient de frottement, lui-même égal à $\mu \operatorname{grad} \nu$.

La relation précédente, déduite de l'écoulement sur plan incliné, fait en réalité intervenir deux quantités différentes : l'*abaissement de tension superficielle* P mesuré dans la cuvette et la *pression superficielle* p le long de l'écoulement ; cette dernière ayant justement pour valeur P à la base du plan incliné. Cette expérience montre donc en même temps, et de deux façons distinctes, que l'adsorption d'une couche monomoléculaire peut avoir comme conséquence soit un abaissement de tension, soit une véritable pression superficielle ; l'un et l'autre de ces effets ayant même dimension et même mesure.

Cependant, la faible précision des mesures que l'on effectue dans cette expérience d'écoulement ne permet aucunement d'infirmer la remarque de Guastalla [9] sur l'altération possible du support liquide, altération qui aurait pour conséquence une légère différence entre « abaissement total d'énergie » et « pression superficielle ».

Affinités chimiques.

Les mesures effectuées sur les ruissellements ou dans le flacon tournant nous ont conduit à énoncer le résultat suivant : tout se passe, au cours d'un mouvement, comme si l'action de la couche monomoléculaire sur le liquide support était la même que l'action d'une couche du même liquide sur sa voisine immédiate. Il faut cependant considérer que le frottement est un effet moyen résultant d'un grand nombre d'actions plus minimes et qu'il dépend du *nombre* de ces actions et de leur intensité ; il dépend en fait du nombre des molécules agissantes et de leurs actions. Or, la concentration d'une couche d'acide oléique par exemple, c'est-à-dire le nombre des molécules par centimètre carré, peut varier, suivant la compression, dans le rapport de 1 à 2 (chapitre I, p. 9) ; comme nous avons trouvé que le frottement est indépendant de cette concentration, c'est que l'action que peut exercer *une* molécule de la couche a une intensité qui peut varier de 2 à 1. Moins la pression superficielle est grande, plus grand est le nombre des molécules d'eau pouvant être influencées par une molécule grasse. Tout se passe même comme si, au cours du déplacement *sans glissement* de la couche par rapport au liquide support, un élément de surface de cette couche entraînait toujours *la totalité* des molécules du liquide qui sont à son contact immédiat et par conséquent comme si, lorsque les molécules sont jointives, le nombre des molécules du liquide accrochées à une molécule de la couche était inversement proportionnel à sa concentration.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. MÉRIGOUX. — *C. R.*, t. 202, p. 2049 (15 juin 1936).
 - 1 bis. AITKEN. — *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 12, p. 56 (1883).
 2. Vice Amiral CLOUÉ. — Le filage de l'huile sur la mer. Paris (1887). Cf. p. 34-54-85.
 3. VAN DER MANSBRUGGHE. — *Acad. Roy. de Belgique* (8 août 1882).
 4. N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces*, p. 91.
 5. P. WOOG. — Contribution à l'étude du graissage, p. 241.
 6. R. MÉRIGOUX. — *C. R.*, t. 205, p. 115 (5 juillet 1937).
 7. H. LABROUSTE. — *Annales de Physique*, 9, t. XIV, p. 614 (1920).
 8. A. POCKELS. — *The Nature*, 43, p. 437 (12 mars 1891).
 9. J. GUASTALLA. — *C. R.*, t. 196, p. 1376 (8 mai 1933) et t. 197, p. 307 (24 juillet 1933).
-

DEUXIÈME PARTIE

MOBILITÉ DES MOLÉCULES GRASSES A LA SURFACE DU VERRE

CHAPITRE I

Introduction.

Nous avons vu dans la première partie de ce travail qu'une couche monomoléculaire de molécules grasses adsorbées à la surface d'un liquide ne peut se déplacer par rapport à son support liquide sans subir, de la part des couches sous-jacentes ainsi mises en mouvement, un frottement de coefficient $\lambda = \mu \text{ grad } v$, μ étant la viscosité du liquide support et v la vitesse de ses particules.

Si la nappe d'eau est profonde, $\text{grad } v$ est faible, le frottement peu important et l'expansion d'un corps gras rapide à la surface de cette eau. C'est ce que montre l'expérience du talc de Devaux [1] ; le talc réparti sur une surface d'eau propre est vivement repoussé par l'expansion de la couche grasse. Sur des nappes d'eau de quelques centièmes de millimètre, le terme $\text{grad } v$ est toujours considérable et l'on a vu (page 52) que l'expansion est dans ce cas beaucoup plus lente.

Que se passe-t-il sur des couches d'eau qui ont l'épaisseur de quelques molécules, comme celles qui adhèrent à certaines surfaces en contact avec l'humidité de l'atmosphère ?

C'est cette question qui nous a conduit à l'étude de la propagation des corps gras à la surface du verre.

En plus de la couche d'eau adhérente, Langmuir [2] et Devaux [3] ont reconnu depuis longtemps que tout verre qui n'a pas été spécialement nettoyé est recouvert d'une couche mono- ou multimoléculaire de substances grasses. Ces auteurs ont précisé que la mouillabilité parfaite du verre par l'eau était pour ce corps un critérium de propreté.

Nous nous proposons donc de décrire, dans cette deuxième partie, une série d'expériences ayant trait à la *propagation* des corps gras à la surface du verre et plus

généralement à l'affinité pour les molécules grasses d'une surface de verre qui a été préalablement nettoyée.

Avant d'aborder cette étude, rappelons quelques résultats se rapportant aux interfaces liquide-solide et plus particulièrement aux interfaces corps gras-solide.

Adhésion entre corps gras et solide, orientation moléculaire.

Lorsqu'on dépose une goutte d'un liquide à la surface supposée plane et horizontale d'un solide, la superficie recouverte par la goutte est déterminée géométriquement par le volume du liquide déposé et l'angle de raccordement θ des surfaces liquide et solide (fig. 30).

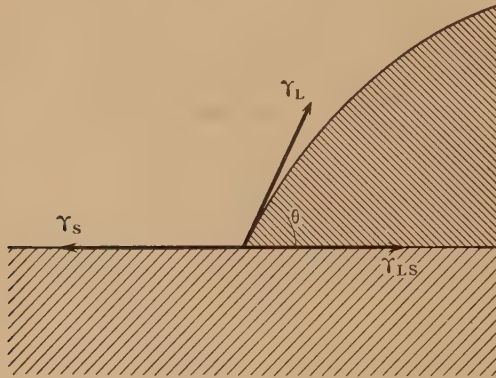


FIG. 30.

Si γ_s est l'énergie superficielle du solide, γ_L celle du liquide et γ_{SL} celle de l'interface liquide-solide, le principe des travaux virtuels, appliqué à la position d'équilibre de la goutte, s'exprime par la relation :

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL}.$$

Lorsque le liquide et le solide ont beaucoup d'affinité réciproque, les forces d'adhésion accomplissent un travail important et ne laissent subsister qu'une faible énergie interfaciale γ_{SL} : l'angle θ est alors petit (si en effet dans la relation précédente γ_{SL} diminue, $\cos \theta$ augmente lorsque γ_s et γ_L sont constantes). Le liquide, dans ce cas, s'étale sur une grande surface. Dans le cas d'une faible affinité, la goutte se maintient au contraire ramassée : l'eau, par exemple, mouille le verre propre, tandis qu'elle se maintient en gouttelettes sur un gâteau de paraffine ou sur du verre recouvert d'une mince couche de corps gras dont les molécules tournent vers l'extérieur leurs groupements saturés (Devaux [3]).

Les corps gras, qui ont en général une faible énergie superficielle γ_L , ne peuvent

pas conserver à la surface des solides un angle de raccordement θ grand ; ils s'étalent donc, mais l'orientation de leurs longues molécules, qui se produit parfois au contact des surfaces solides, vient compliquer le phénomène. C'est ainsi qu'un acide gras, par exemple, qui a plus d'affinité pour le verre ou les métaux qu'un carbure saturé, s'étend cependant moins que ce dernier sur leurs surfaces, car ses molécules sont immédiatement orientées et fixées par la surface solide en formant une couche de plusieurs molécules, cette couche immobile ayant le double effet de saturer la surface du solide et de contrecarrer le mouvement des molécules contiguës (Woog [4]).

Les couches minces de corps gras en contact avec les solides ont été étudiées de divers points de vue par de nombreux auteurs : Lord Rayleigh [5], Lehmann [6], Langmuir [2] montrèrent leur existence et leur orientation. Hardy [7] et Doubleday [8], Harkins et ses collaborateurs, Woog [4], etc., étudièrent leurs propriétés mécaniques (frottement, onctuosité) ; Mauguin [9], Shearer [10], Müller [11], Trillat [12] au moyen des rayons X et de la diffraction électronique mirent également en évidence de nombreux phénomènes d'orientation. Nous aurons d'ailleurs à revenir plus loin sur certains de ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. DEVAUX. — Recherches sur les lames très minces, liquides ou solides. *Proc. verb. Soc. Phys. de Bordeaux* (novembre 1903).
 2. LANGMUIR. — *Jour. Am. Chem. Soc. C. S.* (1917), pages 39 et 1865.
 3. H. DEVAUX. — Ce qu'il suffit d'une souillure pour altérer la mouillabilité d'une surface. Etude sur le contact d'un liquide avec un solide. *J. de Physique*, série 6, t. IV. n° 9, p. 293 (1923).
 4. WOOG. — Contribution à l'étude du graissage, p. 93.
 5. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, t. XLVIII (1899), p. 321.
 6. LEHMANN. — *Die neue Welt der flüssigen Kristalle* (1912).
 7. W. B. HARDY. — Theory of lubrication. Department of Scientific and Ind. Research. Londres. Station Off. (1922), p. 185.
 8. HARDY et DOUBLEDAY. — *Proc. Roy. Soc., A T G* (1922), p. 550.
 9. CH. MAUGUIN. — *Bull. Soc. Min.*, t. XXXIV (1911), p. 71.
 10. SHEARER. — *Journ. of Chem. Soc.*, vol. 123 (1923), p. 3152.
 11. MULLER et SAVILLE. — *Journ. of Chem. Soc.*, vol. 127 (1925), p. 600.
 12. TRILLAT. — *Annales de Phys.*, X^e série, t. VI (juillet-août 1926) ; *J. Phys.* (janv. 1929), p. 32.
-

CHAPITRE II

UTILISATION DES FIGURES DE SOUFFLE

Les divers aspects de la buée que le souffle peut déposer sur du verre froid ont d'abord été signalés par H. Devaux [1]. Leur étude a été poursuivie ensuite par T. J. Baker [2] et J. Strong [3]. Ces physiciens ont montré que la plus ou moins forte contamination de la surface du verre par des molécules grasses conditionne l'aspect de la buée et que ces divers aspects, qu'ils appellent « figures de souffle », constituent le critérium le plus sensible de l'état de propreté de ce corps.

Ce critérium étant à la base des expériences qui vont être décrites, nous allons rappeler en quoi il consiste, en introduisant dès maintenant une classification destinée à mieux préparer l'exposé de ce travail.

Prenons une lame de verre ; nettoyons-la avec du savon et de l'eau et essuyons-la soigneusement avec un linge de façon qu'elle présente l'aspect parfaitement net et transparent du verre propre. On sait qu'un tel traitement est insuffisant pour rendre sa surface mouillable par l'eau ; aussi, si l'on souffle dessus, il se condense sur elle une buée qui apparaît *blanche* sur fond noir. Cette buée est d'autant plus régulière que le nettoyage a été plus soigné. Vue au microscope, elle se présente sous la forme d'une juxtaposition de gouttelettes d'eau, ainsi que le montre la microphotographie de la figure 31. Nous appellerons un tel traitement le *nettoyage imparfait*.

Laissons baigner durant quelques jours cette lame dans le mélange sulfochromique froid (18° C). Lavons-la ensuite soigneusement à l'eau distillée, laissons-la sécher à l'air du laboratoire en prenant, au cours de ces manipulations, un soin extrême pour qu'aucune molécule grasse ne vienne la souiller (pincettes et supports flambés, etc.). En soufflant alors sur cette lame, on voit que l'aspect de la buée a changé. Celle-ci est transparente, ce qui fait que sur fond noir la lame paraît *noire* et « mouillée ». On distingue à l'œil nu une juxtaposition de petites « flaques » d'eau que représente la microphotographie de la figure 32. Ces « flaques » sont d'autant plus grandes que le séjour dans l'acide a été plus prolongé. Le rôle du mélange sulfochromique froid a été de commencer la destruction des molécules grasses restées adhérentes au verre et de rendre sa surface mouillable par places.

Nous appellerons un tel traitement le *semi-nettoyage*.

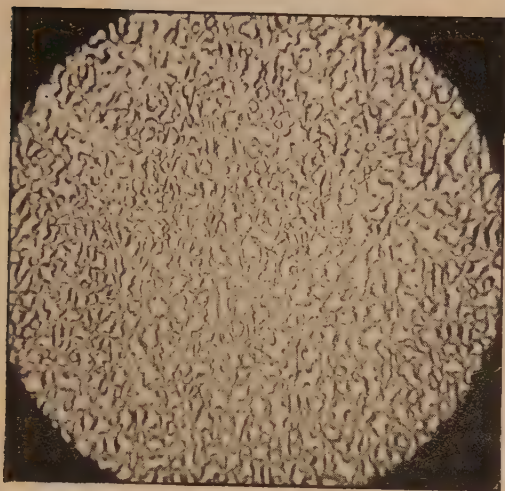


FIG. 31.

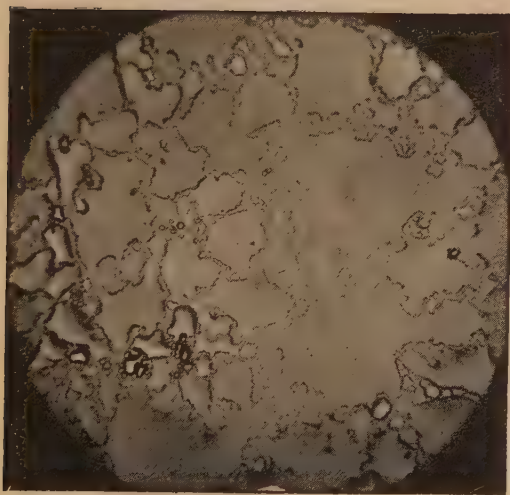


FIG. 32.

Plaçons maintenant la lame de verre dans le mélange sulfochromique ⁽¹⁾ bouillant (environ 360°) et laissons-la dans ce bain 1 à 2 heures en agitant, puis rinçons-la à l'eau bi-distillée, laissons-la sécher et soufflons à nouveau sur elle : si

(1) Acide sulfurique concentré et 10 % de bichromate de potassium.

les opérations ont été convenablement menées, on constate qu'il se dépose sur la lame une pellicule d'eau uniforme et absolument invisible si ce n'étaient les belles couleurs d'interférences auxquelles elle donne lieu en s'évaporant ; c'est-à-dire que sur fond noir, la lame paraît parfaitement noire lorsque l'on souffle sur sa surface.

C'est le critérium de propreté absolue de la surface du verre. On l'observe sur la surface fraîchement formée d'un bloc de verre brisé. Nous appellerons un tel traitement le *nettoyage parfait*.

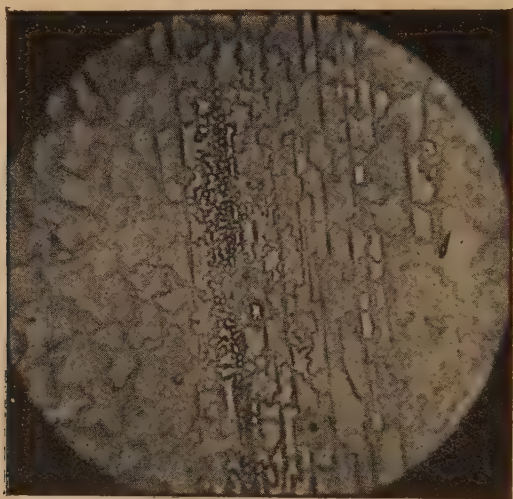


FIG. 33.

Au cours de ces différents traitements, il est évident que, pour une même durée de l'action du mélange sulfochromique, les diverses parties de la surface du verre atteindront un degré de propreté d'autant plus grand qu'elles étaient primitivement moins contaminées. C'est ainsi qu'un semi-nettoyage donne souvent lieu à une buée irrégulièrement grise et noire.

Inversement, sur une surface de verre nettoyée, les moindres contacts avec des corps non nettoyés se révèlent ensuite par leurs « figures de souffle », en formant des plages de buée blanche visibles sur un fond de buée noire. La microphotographie de la figure 33 montre la trace, rendue visible par l'aspect de la buée, qu'a laissée un corps malpropre sur une surface de verre semi-nettoyée.

Ces critères de propreté permettent de suivre la propagation, invisible à l'œil, des molécules grasses à la surface du verre. La microphotographie représentée à la figure 34 montre, par exemple, qu'au voisinage d'un cheveu déposé sur un verre nettoyé, la buée prend un aspect de plus en plus serré à mesure que l'on

s'approche du corps porteur de molécules grasses. Ce phénomène est parfaitement visible à l'œil sous la forme d'une auréole de buée blanche qui s'étend autour

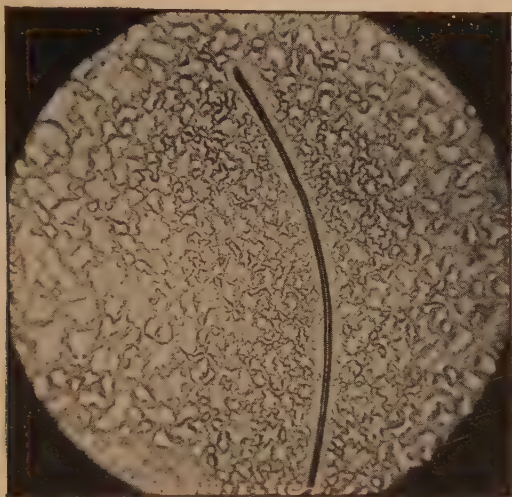


FIG. 34.

de la souillure et grandit d'heure en heure. *Il prouve que des molécules grasses peuvent être émises par la particule souillante et, en se propageant, contaminer le verre à l'entour.*



FIG. 35.



FIG. 36.

Il faut bien remarquer que dans ce cas, le souffle révèle une contamination extrêmement faible et absolument invisible à l'œil. On est encore loin du « voile » qui affecte la transparence du verre.

Aussi, les « figures de souffle » constituent-elles le moyen de détection des molécules grasses qui a été employé au cours de la présente étude, dont l'expérience type peut se résumer ainsi : Sur une plaquette de verre nettoyée est déposée une goutte de substance grasse. On laisse reposer le tout dans des conditions variant d'une expérience à l'autre et, après quelques heures, on souffle sur la plaquette. Alors que l'œil ne distingue aucun changement dans l'état de sa propreté (fig. 35), le souffle révèle une propagation de molécules grasses à partir de la goutte ou de toute autre souillure ayant réussi à entrer en contact avec la surface du verre.

Nous appellerons ce mode de contamination le *cheminement moléculaire*.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. DEVAUX. — *J. de Physique*, série 6, t. IV, n° 9, p. 293 (1923).
 2. T. J. BAKER. — *Phil. Mag.*, 44-752 (1922).
 3. J. STRONG. — *Rev. Scient. Instr.* (avril 1935).
-

CHAPITRE III

ÉTUDE DES CONDITIONS FAVORABLES AU CHEMINEMENT MOLÉCULAIRE

Cette étude a porté sur deux corps, représentatifs de deux types différents de molécules : *l'acide oléique*, corps à molécule douée de moment électrique permanent, et *l'huile de paraffine*, formée d'un ensemble de molécules saturées non polaires.

Les expériences effectuées ayant conduit à des résultats différents selon les traitements utilisés pour le nettoyage des lames de verre, nous commencerons par décrire un *premier genre de phénomènes*, en précisant dès maintenant qu'ils peuvent être observés à la suite des modes suivants de nettoyage :

Nettoyage à l'éther distillé ;

Nettoyage en solution basique suivi de rinçage à l'eau distillée ;

Nettoyage ordinaire avec eau de savon et linge fin, suivi d'un flambage ou d'un séjour dans le four électrique ;

Séjour prolongé dans le mélange sulfochromique froid (18°), suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

Ces différents nettoyages conduisent en général à une surface donnant au soufflé une buée noire et constituent donc ce que nous avons appelé un « semi-nettoyage », le nettoyage parfait correspondant aux couleurs d'interférences. Un léger flambage, selon la technique préconisée par H. Devaux [3], suffit alors le plus souvent à atteindre cette propreté parfaite.

C'est avec des lames de verre ainsi préparées que peuvent s'obtenir les phénomènes qui vont être décrits.

Expérience I.

Plaçons sur des supports flambés (récipients cylindriques en verre) trois lames de verre propres. Déposons sur la première une goutte d'acide oléique. Celle-ci conserve une courbure accentuée, du fait que l'angle de raccordement doit être assez grand.

Sur la deuxième lame déposons une goutte d'huile de paraffine. Celle-ci s'étale

et recouvre en général une surface assez grande ; mais en ne mettant que peu d'huile on obtient une goutte aplatie, qui finalement ne s'étend plus.

Sur la troisième lame ne mettons rien.

Laissons le tout à l'air libre quoiqu'à l'abri des poussières en recouvrant le tout

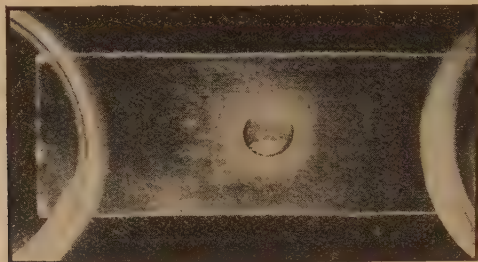


FIG. 37.

d'une cloche, mise en porte-à-faux, ne formant pas une enceinte complètement close ; la température du laboratoire étant de 18°.

Au bout de 15 heures, soufflons sur les lames ; nous constatons :

a) Sur la première lame, que la goutte d'acide oléique s'entoure d'une auréole de buée blanche (fig. 37) de 2 à 3 millimètres de largeur ; les dimensions de cette auréole *augmentent du reste avec le temps* ; elle est entourée d'un fond de buée

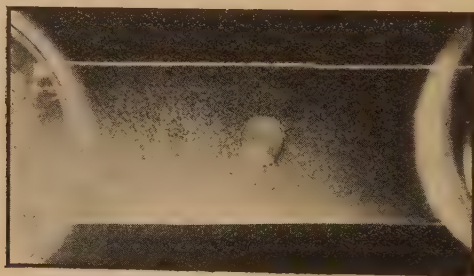


FIG. 38.

noire devenue cependant très légèrement grise, ce qui indique qu'une très légère contamination a eu lieu également en dehors de la zone de buée blanche ;

b) Sur la deuxième lame nous ne constatons pas d'auréole blanche autour de la goutte d'huile de paraffine ; la buée aux alentours est également devenue uniformément grisâtre ; cette buée est d'ailleurs difficile à photographier et n'est rendue visible sur les clichés que par le reflet d'une source lumineuse intense (fig. 38) ;

c) Sur la troisième lame, nous ne constatons que la présence de la buée grise commune aux trois lames.

Nous en concluons :

1° Que des molécules d'acide oléique ont pu se séparer de la goutte déposée à la surface du verre et se propager lentement le long de celle-ci ;

2° Qu'il n'y a aucune expansion moléculaire à partir de la goutte d'huile de paraffine ;

3° Qu'une légère contamination générale du verre (grisaille de la buée) a été vraisemblablement produite par le contact de *vapeurs grasses*, se trouvant accidentellement dans l'atmosphère de la cloche.

Expérience II.

Modifions l'expérience précédente en posant la cloche bien à plat sur une plaque de verre et en introduisant sous elle une cuvette d'eau destinée à exagérer la teneur en eau de l'atmosphère ainsi constituée. L'humidité est en général portée à 90 % pour une température de 18°.

Plaçons également sous la cloche trois lames propres avec toujours sur la première une goutte d'acide oléique sur la deuxième une goutte d'huile de paraffine et sur la troisième rien.

Au bout de 15 heures, soufflons sur les lames. Nous constatons :

a) Que la goutte d'acide oléique s'entoure encore d'une auréole de buée blanche, *mais bien plus étendue* que dans l'expérience I ;

b) Qu'il ne se produit toujours aucune auréole autour de l'huile de paraffine.

c) Sur la troisième lame, nous ne constatons rien qu'un changement extrêmement faible de l'aspect de la buée : changement commun aux trois lames et faisant apparaître une contamination très faible par des vapeurs de graisses. Cette contamination accidentelle est d'ailleurs beaucoup plus faible que dans l'expérience I.

La conclusion que l'on peut tirer de cette expérience est que *l'humidité a notablement favorisé le cheminement moléculaire provenant de l'acide oléique*, qu'elle n'a eu aucune influence sur l'huile de paraffine et enfin qu'elle a sensiblement protégé le verre de la contamination par les vapeurs grasses se trouvant accidentellement dans l'atmosphère.

Les phénomènes observés au cours de cette expérience sous cloche humide sont d'autant plus marqués que l'humidité est plus grande. En saturant d'eau l'atmosphère de la cloche, on peut obtenir, autour de la goutte d'acide oléique, une auréole de buée blanche atteignant en 15 heures 2,5 à 3 cm de diamètre, tandis que les autres parties du verre restent alors parfaitement propres. On observe souvent dans un tel cas une petite zone de buée noire entre la goutte d'acide gras et la buée blanche. Ce phénomène sera interprété plus loin.

Expérience III.

Plaçons toujours les trois lames préparées comme dans les expériences I et II sous une cloche recouvrant également, cette fois-ci, une coupelle remplie d'anhydride phosphorique. Si la cloche est posée bien à plat sur une glace, formant ainsi une enceinte bien close, l'atmosphère, au bout de peu de temps, se débarrasse pratiquement de toute trace de vapeur d'eau.

En soufflant sur les trois lames au bout de 15 heures, *on ne constate pas d'auréole blanche autour de la goutte d'acide oléique*, non plus d'ailleurs qu'autour de la goutte d'huile de paraffine. Par contre, les trois lames se recouvrent d'une buée grise, montrant ainsi que, *si en atmosphère sèche le cheminement moléculaire de l'acide oléique ne se produit pas le long de la surface du verre*, la présence de vapeurs grasses dans l'enceinte de la cloche donne lieu à une contamination générale de tous les objets qui s'y trouvent, beaucoup plus accentuée que dans les deux cas précédents.

Ces trois expériences, par la modification des conditions et des résultats, sont en parfait accord et peuvent se résumer dans le tableau suivant :

	Cheminement moléculaire		Contamination par vapeurs grasses
	Huile de paraffine liquide	Acide oléique liquide	
atmosphère humide	nul	favorisé	contrariée
atmosphère sèche	nul	contrarié	favorisée

Il résulte de ces expériences qu'il faut bien distinguer deux modes de contamination : 1^o contamination *par cheminement individuel de molécules grasses à la surface du verre*, et localisée au *voisinage immédiat* de la goutte grasse ; 2^o contamination *par vapeurs grasses* émises par la goutte ou se trouvant accidentellement dans l'atmosphère, contamination qui évidemment intéresse toute la surface de la lame de verre.

INTERPRÉTATION DES EXPÉRIENCES I, II, III.

Au cours de ces expériences, l'huile de paraffine s'est comportée comme un corps qui s'étale bien sur le verre, mais qui reste en masse sans qu'aucune molécule ne s'échappe de cette masse. L'humidité ne réussit pas à produire d'émission

moléculaire, et cela n'est pas surprenant étant donné le peu d'affinité entre l'eau et les carbures paraffiniques.

L'acide oléique s'étant comporté différemment, nous allons étudier son cas en détail et essayer de nous représenter le mécanisme qui préside à la propagation de ses molécules.

On sait depuis longtemps qu'une mince couche d'eau d'adsorption adhère constamment à la surface du verre. Après avoir nettoyé des lames et les avoir flambées, il suffit de les laisser un moment en contact avec l'humidité de l'air, pour que la mince couche d'eau se reforme rapidement. Cette couche est mince et son action ne peut pas prévaloir à la surface du verre lorsqu'il s'agit de l'équi-



FIG. 39.

libre des *masses* de substances en présence. C'est ainsi que si l'on y dépose une goutte d'acide oléique, l'angle de raccordement formé est celui qui correspond au verre et non à l'eau. Une expérience simple le montre : sur une lame froide (pour recueillir beaucoup de buée) et parfaitement nettoyée, on dépose une goutte d'acide oléique et on souffle. Une nappe d'eau uniforme se forme sur la lame et l'on voit la goutte d'acide gras s'aplatir brusquement et occuper une superficie 3 ou 4 fois plus grande ; elle reste dans cette position tant que la nappe d'eau subsiste sur le verre. Au bout de 2 à 3 secondes l'eau s'évapore et l'on voit la goutte reprendre brusquement sa position primitive en abandonnant une couronne de petites gouttelettes marquant ses limites lorsque c'était l'angle de raccordement avec l'eau qui faisait la loi.

La figure 39 représente cette expérience (1).

(1) Ce phénomène ne trouble aucunement les observations dans les expériences I, II et III, car la buée, après 15 heures de repos, est toujours divisée au voisinage de la goutte, ce qui rend impossible l'expérience que nous venons de décrire, qui nécessite une nappe d'eau homogène et continue.

Ainsi, lorsque sur la lame on laisse une goutte d'acide gras au repos pendant une quinzaine d'heures, et le tout en contact avec de l'air humide, ni l'humidité de l'air, ni la couche invisible d'eau qui adhère au verre ne troublent l'équilibre apparent de la goutte, qui est seulement dépendant de l'interaction acide-verre. La propagation moléculaire est donc bien une *émission* de molécules, qui s'échappent *individuellement* de la masse formée par la goutte sans que l'équilibre apparent de celle-ci soit modifié.

Lorsque la goutte est en repos, il se produit dans son sein une orientation moléculaire au voisinage de la surface du verre ; les rayons X l'ont déjà montré (J. J. Trillat [1]). Les molécules à longue chaîne se placent normalement à la

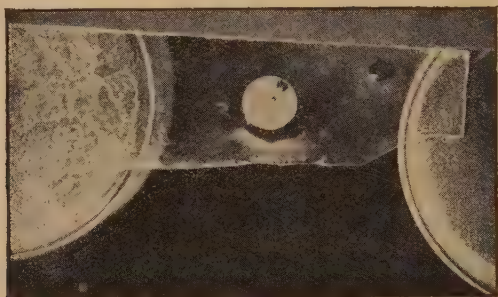


FIG. 40.

surface du verre, présentant à celle-ci leur groupement COOH et tournant vers l'extérieur leurs groupes saturés. Sur cette première assise, d'autres assises se forment de manière que, face à des groupes saturés CH_3 , se placent des groupes saturés, et face à des COOH , d'autres COOH (voir fig. 41). La spectrographie fait également prévoir un vide de matière entre deux faces où les groupes saturés sont en présence et comme conséquence indique de faibles forces de cohésion à cet endroit (L. de Broglie et J. J. Trillat [2]). On peut vérifier cet état de choses et le rendre visible très simplement : il suffit, après un long repos de la goutte d'acide gras, de retourner la lame de verre support ; la goutte se détache alors très aisément du verre et tombe sur le sol sans laisser sur la lame de trace visible. Si l'on souffle à cet instant sur la lame, la place qu'occupait la goutte est marquée par un disque de buée très blanche, qui révèle une assise de molécules grasses (fig. 40) tournant vers l'extérieur des groupes non mouillables.

Le décollement aisé de la goutte montre qu'il s'est effectivement produit des plans de clivage à cohésion très faible et l'aspect de la buée prouve que ces plans sont bien ceux qui contiennent les groupements saturés.

La structure de la goutte après un long repos peut donc être schématisée par la figure 41.

Cet état est stable et l'affinité de l'acide oléique pour le verre fait justement que ses molécules restent fixées et ne se propagent pas.

L'humidité entre alors en jeu : ce sont les molécules d'eau de la couche humide adsorbée à la surface du verre qui déclenchent la propagation individuelle des molécules grasses. On peut vraisemblablement se représenter ainsi le mécanisme de ces « émissions » (R. Méricoux [3]) : une molécule d'eau de la couche mince

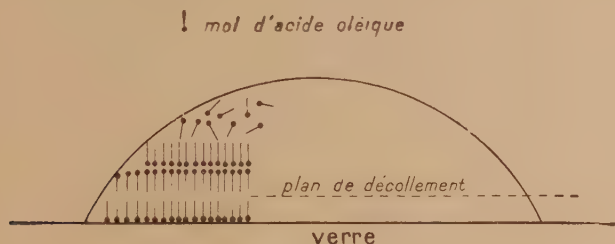


FIG. 41.

en contact avec la goutte se fixe sur un groupement COOH d'une molécule d'acide gras et, grâce à sa propre agitation thermique, l'arrache de la goutte. La molécule grasse est alors libérée, tout en restant solidaire d'une nappe d'eau dont les molé-

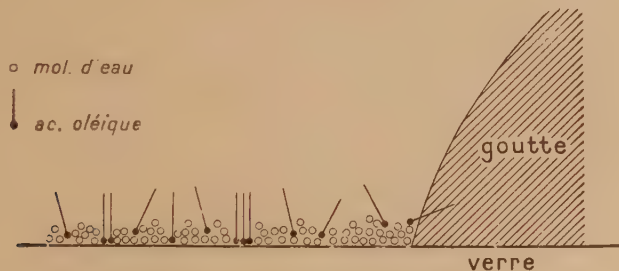


FIG. 42.

cules sont en constante agitation. Elle peut être ainsi véhiculée jusqu'à ce qu'elle se fixe en un point de la surface du verre. La figure 42 schématise ce mécanisme.

Si l'atmosphère est sèche, la couche d'eau adhérente au verre est mince et composée seulement de quelques couches moléculaires liées à un solide : les molécules d'eau y ont peu de liberté et leur agitation se réduit à des vibrations sur place. Elles sont peu propres à véhiculer des molécules grasses (expérience III). Si la teneur en eau de l'atmosphère est plus grande, la couche d'eau est plus épaisse ; les molécules superficielles, animées de mouvements browniens et venant en contact avec les molécules d'acides gras, pourront entraîner quelques-unes de

celles-ci suivant le mécanisme indiqué plus haut (expérience II). On voit ainsi pourquoi l'auréole de buée blanche est d'autant plus grande autour de la goutte que l'humidité est plus forte.

Dans le cas de l'huile de paraffine, les molécules d'eau ne rencontrant aucun groupement qu'elles puissent accrocher nè peuvent extraire de la goutte aucune molécule grasse, ce qui explique le non cheminement moléculaire.

En plus du cheminement individuel des molécules grasses le long de la surface du verre, phénomène que nous avons appelé le cheminement moléculaire, il est possible de concevoir une distillation de la substance grasse : distillation qui a pour effet de répandre dans l'atmosphère des vapeurs grasses, lesquelles entrent ensuite en contact avec des parties de la surface du verre plus éloignées de la goutte.

C'est à ce mécanisme que nous avons déjà attribué la légère et uniforme contamination que l'on remarque sur toute la surface des lames à la fin des expériences. On peut expliquer les variations d'intensité de ce phénomène selon que l'atmosphère est plus ou moins humide, en admettant qu'une molécule d'acide gras, libre dans l'atmosphère, se fixe à un certain nombre de molécules d'eau, ou encore qu'une gouttelette d'eau s'entoure de molécules d'acide, présentant vers l'extérieur leurs terminaisons CH^3 . Dans les deux cas, l'affinité de la molécule grasse pour le verre est diminuée du fait que son groupement actif COOH est saturé par de l'eau.

L'humidité joue donc un rôle protecteur vis-à-vis du mode de contamination par *vapeurs grasses*, tandis qu'elle joue, ainsi qu'on l'a vu, le rôle inverse pour la contamination par cheminement.

REMARQUE. — Nous avons signalé (page 87) que dans le cas d'une grande humidité, la large auréole de buée blanche était séparée de la goutte d'acide gras par une couronne de buée noire. On peut expliquer ceci de la façon suivante : si l'air ambiant est saturé d'eau, le phénomène d'émission moléculaire est si intense qu'il se forme vraisemblablement au voisinage des contours de la goutte une double couche de molécules grasses. Les molécules de la couche supérieure tournent alors vers l'extérieur leur groupement hydrophile COOH ; la buée fixée est homogène et paraît noire.

Comparaison avec les résultats antérieurs.

Ces expériences sont en accord avec les résultats de la première partie de ce travail. Bien qu'au sein d'une couche d'eau de quelques molécules d'épaisseur on ne puisse plus considérer la quantité « gradient de vitesse », ces expériences de cheminement apparaissent comme étant le prolongement et même la limite des expériences d'extension avec frottement que nous avons décrites lorsqu'il

s'agissait d'épaisseurs d'eau plus grandes. En particulier elles montrent qu'il ne se produit pas, à l'interface couche monomoléculaire'eau, de glissement brusque de molécules grasses et confirment ainsi la notion d'ancrage complet entre couche monomoléculaire et liquide support.

La présence de films ou tapis très minces de molécules grasses a été mise antérieurement en évidence à la surface des métaux par des expériences de J. J. Trillat et H. Motz [4] ; ceux-ci, étudiant au moyen de la diffraction des électrons la contamination de surfaces métalliques par divers corps gras, ont pu donner la structure de cette couche au contact avec le métal et même calculer la distance entre les atomes de carbone des chaînes aliphatiques. D'autres auteurs (Murison [5]), Andrew [6], etc.) ont, par la même méthode, étudié la contamination du verre et des surfaces métalliques par des huiles de graissage techniques, avec des résultats analogues.

De telles recherches permettent bien de déceler la présence, à la surface du support solide, d'une mince couche mono- ou bimoléculaire de molécules grasses orientées et d'en déterminer les caractéristiques ; mais elles ne permettent pas de suivre le mouvement d'extension de cette couche, à cause du caractère *statique* de leurs observations. Les méthodes de souffle utilisées ici permettent au contraire de suivre l'extension de ces couches minces, et le caractère presque uniquement qualitatif de nos recherches est une conséquence de la complexité des phénomènes *dynamiques* que nous étudions ⁽¹⁾.

Deuxième genre de cheminement moléculaire.

Au cours des expériences précédemment décrites, le cheminement moléculaire s'est toujours révélé par une plage de buée blanche correspondant à un « tapis » de molécules tournant vers l'extérieur des groupes saturés, tandis que les groupes acides et hydrophiles étaient en contact avec le verre ; le caractère alcalin de ce dernier ne semble pas avoir été altéré par les traitements utilisés en vue de son nettoyage.

Nous allons voir qu'en d'autres cas des phénomènes légèrement différents peuvent se produire.

Condition d'obtention.

Adoptons maintenant comme procédé de nettoyage des lames de verre une ébullition prolongée (1 heure) dans l'acide sulfurique pur ou dans le mélange

(1) L'étude de la mobilité des molécules organiques à la surface des solides a déjà été entreprise par Volmer et Adhikani [7].

sulfochromique, à condition que ce dernier ait été soigneusement décanté et contienne peu de bichromate (moins de 5 %). L'ébullition doit évidemment être suivie du refroidissement toujours lent de l'acide, qui bout au voisinage de 360° , et d'un rinçage à l'eau distillée.

Un tel traitement, susceptible d'acidifier la surface du verre ainsi que nous allons le montrer, rend cette dernière nettement moins avide de molécules grasses. Cependant, pour que ce mode de nettoyage soit efficace, il faut prendre principalement les deux précautions suivantes :

a) Il est nécessaire, pendant l'ébullition de l'acide, d'agiter très souvent le bain. Supposons en effet qu'au cours du nettoyage, l'agitation ait été défectueuse : le résultat est que, parmi les lamelles qui sont empilées au fond du ballon dans les

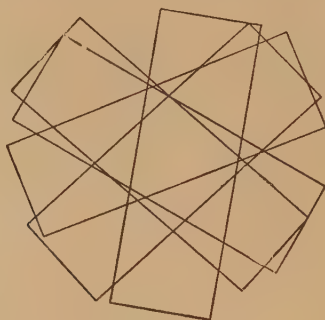


FIG. 43.

positions représentées à la figure 43, certaines restent collées le plus souvent les unes aux autres, rendant ainsi l'action de l'acide moins efficace en certains endroits.

En général, de telles lames présentent cependant après le nettoyage les caractères de propreté parfaite ; ce n'est qu'après une journée d'exposition sous une cloche grasse que la buée donne la figure de souffle photographiée, par exemple, à la figure 44 et reproduisant l'image de lames superposées. Etant donné qu'immédiatement après le nettoyage le souffle révèle une propreté parfaite, il est nécessaire d'admettre l'existence de plages susceptibles de se recontaminer par la suite plus facilement que d'autres.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut :

Ou bien qu'il subsiste des traces de molécules grasses jouant en quelque sorte le rôle de « germes » ; ou bien que certaines régions du verre soient restées alcalines par suite d'un contact insuffisant avec l'acide, ce qui favorise l'orientation et la fixation de molécules grasses en cette région (J. J. Trillat [1]).

Dans les deux cas, il s'agit donc d'un contact verre-acide imparfait et l'examen de la figure 44 montre bien qu'en définitive l'action de l'acide, lorsqu'elle est convenablement menée, se montre protectrice vis-à-vis des contaminations ulté-

rieures par vapeurs grasses, soit par destruction totale des molécules pouvant jouer le rôle de germes, soit par acidification de la surface, qui est de ce fait moins avide d'acides gras.

b) Le rinçage à l'eau distillée qui suit nécessairement l'action de l'acide doit être fait dans des conditions de propreté rigoureuse, si l'on veut obtenir la propreté parfaite du verre sans qu'il soit encore besoin de recourir à un flambage.

Pour que le rinçage se fasse effectivement sans aucun contact douteux, il suffit



FIG. 44.

de placer les lames sur une toile de nickel pur fortement flambée peu avant l'usage et roulée en forme d'entonnoir.

Ces précautions étant prises, le verre, sans qu'il soit besoin d'un flambage, présente au plus haut point les caractères de propreté parfaite et la buée donne lieu en particulier à de magnifiques couleurs d'interférences. Sur des lames ainsi préparées il suffit de renouveler des expériences analogues à celles qui ont été décrites pour constater que les phénomènes *ne sont plus identiques* à ceux qui étaient alors observés.

Observation du cheminement.

Plaçons en particulier les lames sous une cloche en communication avec l'air du laboratoire et dans des conditions où la contamination par vapeurs grasses soit favorisée (19° C, 40 % d'humidité).

Déposons alors sur une des lames une goutte d'acide oléique et sur une autre, une goutte d'huile de paraffine.

Au bout de 15 heures, si l'on souffle sur les lames on constate :

a) Sur la première une auréole de buée noire, et souvent même colorée, entourant la goutte d'acide oléique ; cette auréole se détachant sur un fond de buée très légèrement grise (fig. 45) ;

b) Sur la deuxième, une buée très légèrement grise *régulière autour de la goutte d'huile de paraffine*.

La conclusion que l'on peut tirer de cette expérience est qu'une faible contamination par vapeurs grasses s'est produite, qu'aucune propagation de molécules ne s'est faite à partir de l'huile de paraffine, tandis qu'une zone présentant les apparences de la propreté absolue s'est établie autour de la goutte d'acide oléique.

Cette zone ne correspond *qu'apparemment* à un état de propreté et l'on peut constater qu'elle grandit d'heure en heure, indiquant qu'une émission semble se produire à partir de la goutte. Il est naturel de supposer qu'un cheminement



FIG. 45.

moléculaire a effectivement lieu, mais comme il se produit cette fois sur un support acidifié, le « tapis » monomoléculaire formé n'a pas d'orientation bien définie, comme lorsque le support était alcalin. Dans ce « tapis » monomoléculaire se répandant autour de la goutte, *un grand nombre d'extrémités COOH peuvent être tournées vers l'extérieur et former ainsi une plage parfaitement mouillable*, ainsi que le révèlent les figures de soufflé.

Si l'expérience est répétée en présence d'air humide ou dans un local dont la température est inférieure à 15°, les lames de verre acidifiées ne subissent aucune contamination par vapeurs grasses et l'observation du cheminement moléculaire « mouillable » ne peut pas avoir lieu, car la buée donne partout les couleurs d'interférences. Tout au plus peut-on constater dans ce cas que les couleurs des lames minces de la buée forment des anneaux autour de la goutte d'acide gras.

On doit retenir de ce qui précède que *les couleurs d'interférences ne sont pas un critérium absolu de propreté, puisque dans certains cas on les observe sur des tapis « mouillables » de molécules grasses.*

BIBLIOGRAPHIE

1. J. J. TRILLAT. — *Annales de Phys.*, X^e série, t. VI (juillet-août 1926).
2. L. DE BROGLIE et J. J. TRILLAT. — *C. R.* (18 mai 1925), p. 1485.
3. R. MÉRIGOUX. — Contamination du verre par les corps gras. *Revue d'Optique*, t. 16 (1937), p. 281.

4. J. J. TRILLAT et H. MOTZ. — Recherches sur la diffraction des électrons par les métaux et les polymères organiques. *Ann. de Phys.*, 4, 281-304 (1935). Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten. *Zeit. f. Krist.*, A 91, 248-254 (1935).
 5. MURISON. — Investigation of the their Films of organic Substances by Electrons Diffraction. *Phil. Mag.*, 7, XVII, 201 (1934).
 6. ANDREWS. — Electron Diffraction Analysis of the Orientation of the Molecules of lubricating Oils. *Trans. of the Faraday Soc.*, XXXII (4 avril 1936).
 7. VOLMER et ADHIKANI. — *Z. f. Physikalische Chemie*, 119, 46 (1926).
-

CHAPITRE IV

RELATION ENTRE LA STRUCTURE DU VERRE ET LA CONTAMINATION [PAR MOLÉCULES GRASSES

On peut aisément observer que la surface fraîchement formée par la rupture d'un bloc de verre est absolument rebelle à toute contamination par molécules grasses, du moins pendant plusieurs jours et quel que soit le caractère, polaire ou non, de ces molécules. Une telle surface, rigoureusement propre et vierge de toute action chimique, ne donne lieu à aucun cheminement et fournit pendant plusieurs jours les couleurs d'interférences lorsque l'on souffle dessus.

Actions chimiques. Influence du traitement de nettoyage.

On est donc conduit à admettre que l'affinité de la surface de verre pour les molécules grasses est due en grande partie à des corps étrangers au verre qui se trouvent à sa surface : corps provenant des souillures non détruites ou des substances chimiques ayant été utilisées au cours du nettoyage. Dans ce dernier cas, la couche d'eau adhérente au verre joue le rôle de solution acide ou basique, suivant la nature du nettoyage, et influe sur la fixation et l'orientation des molécules grasses ⁽¹⁾.

Les impuretés superficielles, qui favorisent les cheminements de molécules grasses, ont donc pour effet de provoquer d'abord la formation d'une couche d'eau épaisse et mobile ; résultat en accord avec les expériences de Krause, Warburg, Ihmori, etc. ⁽²⁾.

L'influence de la constitution chimique de la surface du verre apparaît d'autant mieux que les mêmes phénomènes se produisent indistinctement sur du verre ou sur du quartz, l'un étant alcalin dans sa masse et l'autre acide.

(1) Lorsque l'acidification de la surface n'est pas trop importante, on peut, par un séjour du verre dans le four électrique (15 minutes à 300° C), rendre sa surface telle qu'elle ne donne lieu à aucune contamination ni cheminement, comme c'est le cas du verre fraîchement brisé. Un flambage est en général impuissant à détruire l'excès d'acidité dû à un nettoyage par l'acide sulfurique bouillant.

(2) Ces expériences sont décrites dans l'ouvrage de H. Bouasse (*Capillarité*, p. 392).

Toutes les expériences décrites ont été répétées avec du quartz poli (les lames de verre et de quartz étant nettoyées *ensemble*) et toujours les mêmes phénomènes se sont montrés indépendants de la masse du support, mais seulement dépendants du traitement chimique superficiel que ce support avait subi. La figure 46 par exemple montre, comme dans le cas du verre, un cheminement non mouillable.

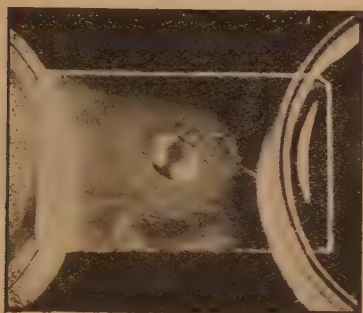


FIG. 46.

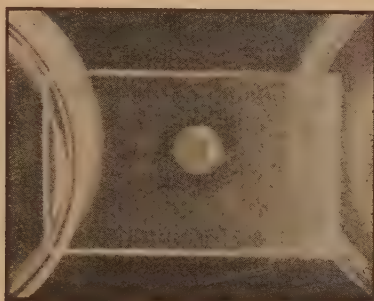


FIG. 47.

d'acide oléique sur du quartz traité à l'eau ammoniacale et la figure 47 un cheminement mouillable sur du quartz nettoyé à l'acide sulfurique bouillant.

Action physique : influence du traitement thermique du verre.

Nous avons cherché si la structure physique du verre — en particulier la présence ou l'absence de tensions internes — était susceptible, en amenant une modification dans l'état du verre, de modifier la tendance à la contamination aussi bien par cheminement que par vapeurs grasses.

Pour cela, nous avons chauffé fortement des lames propres dans un bec Bunsen ; par refroidissement rapide à l'air, des cassures nombreuses apparaissent. En même temps la plaque, qui était isotrope optiquement avant chauffage, présente une biréfringence très notable après cette trempe à l'air, ce qui est la preuve de l'existence de fortes tensions internes.

Si l'on répète avec ces lames les expériences I, II et III, on constate que, en général, la contamination se fait beaucoup moins rapidement au voisinage immédiat des cassures. En ces endroits en effet, la buée est noire, ce qui, ainsi que nous l'avons vu, exclut la présence de molécules grasses ⁽¹⁾ ; les clichés des figures 48.

(1) Dans le cas d'une plage de buée noire isolée et dont l'étendue décroît avec le temps, comme c'est le cas des régions entourant les fentes, il est naturel d'attribuer la mouillabilité à l'absence de molécules grasses plutôt qu'à la présence d'une couche grasse mouillable.

et 49 sont significatifs à cet égard. Ils montrent des fentes dont les abords sont bordés de noir, alors que le restant du verre est recouvert de la buée blanche ou grise caractéristique de l'extension des molécules grasses.

Or, au voisinage des cassures, les tensions internes sont moindres que dans les régions plus éloignées. Les tensions au voisinage de la surface libre d'un solide se réduisent en effet à des forces parallèles à cette surface, et une cassure, qui introduit une seconde surface, a pour effet de supprimer des composantes qui étaient devenues très grandes. Il ne subsiste alors que les forces parallèles aux surfaces.

Il est donc permis, étant donné les phénomènes observés autour des cassures, de relier aussi la contamination à l'état de tension au voisinage de la surface.



FIG. 48.

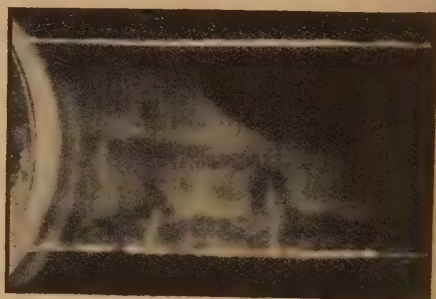


FIG. 49.

Pour aller plus loin, on peut la relier à l'état plus ou moins grand d'orientation des molécules superficielles du verre ; à l'état tendu, le verre est orienté (biréfringence) et se contamine facilement ; à l'état moins tendu ou isotrope, la contamination est retardée. Là encore, étant donnée l'existence de la couche d'eau toujours adhérente, il est permis de penser que l'orientation des molécules du verre agit sur l'orientation des molécules d'eau et rend la couche humide plus ou moins avide de molécules grasses.

Relation entre les phénomènes décrits et la mouillabilité des surfaces par les acides gras.

Considérons une lame de verre nettoyée sans que son caractère alcalin soit altéré, par exemple par un flambage au rouge, et vérifions avec le souffle son état de propreté parfaite.

Si l'on verse sur cette lame une goutte d'acide stéarique fondu, celle-ci roule sur la lame *sans paraître la mouiller* et se fige finalement sous la forme d'une calotte sphérique fortement bombée.

Lorsque la même expérience est recommencée avec une lame de verre acidifiée par un séjour dans l'acide sulfurique bouillant, on voit la goutte d'acide stéarique s'aplatir et mouiller la surface du verre, de telle façon qu'elle se fige sous la forme d'une large et mince plaque cristalline.

Dans le premier cas, on se trouve en présence d'un acide gras *ayant de l'affinité pour le support et ne semblant pas le mouiller*, tandis que dans la deuxième expérience, le même acide *ne présente pas d'affinité* pour le support et cependant *le mouille d'une façon très nette*.

Ces résultats paraissent en contradiction avec la relation de Dupré :

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{sL}.$$

Nous avons déjà rappelé en effet (page 74), que lorsque le solide S et le liquide L avaient l'un pour l'autre de l'affinité, il ne subsistait qu'une faible énergie γ_{sL} et que par conséquent θ était petit ; c'est-à-dire que le liquide L avait tendance à s'étaler sur le solide S.

Il est facile de se rendre compte que la contradiction qui semble se manifester entre cette relation mathématique et les expériences ci-dessus n'est qu'apparente et, là encore, les figures de souffle peuvent très simplement le montrer.

Après que la goutte non mouillante d'acide stéarique a circulé sur le verre, le souffle révèle en effet son trajet par une bande de buée blanche montrant que la goutte, en circulant sur le verre, a abandonné un tapis monomoléculaire dont les CH^3 sont tournés vers l'extérieur. En somme, au contact du verre, une couche de molécules orientées s'est immédiatement constituée, couche au-dessus de laquelle se formait en même temps un plan de faible cohésion entre groupes CH^3 (1), véritable plan de clivage séparant la goutte en deux parties :

a) le tapis monomoléculaire restant adhérent au verre ;

b) l'autre partie de la goutte, presque toute sa masse, roulant sans grande adhérence sur les groupes CH^3 de la première partie avec un grand angle θ de raccordement, *en accord avec la formule de Dupré où le support S est alors non plus le verre, mais le tapis monomoléculaire*.

On retrouve là l'action primordiale de l'orientation moléculaire influençant l'étalement des substances grasses, ainsi que Woog l'a déjà montré.

Dans le cas du verre acidifié, il n'y a pas ou il y a peu d'orientation au contact du verre, et donc pas de plan de clivage facile : la goutte s'étale sans être retenue

(1) Voir p. 87 et figures 40 et 41.

comme le font les substances dont la tension superficielle est faible vis-à-vis de celle du support.

La spectrographie par rayons X confirme du reste la différence d'orientation dans les deux cas envisagés plus haut (J. J. Trillat [13]) et là encore les phénomènes présentent une grande analogie avec les deux modes de cheminement moléculaire que les figures de souffle nous ont permis d'étudier.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Besançon, où M. J. J. Trillat, Professeur, m'a prodigué de précieux conseils après m'avoir accueilli dans son service. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, que j'exprime également à MM. Henri Villat, Membre de l'Institut, Henri Bénard et Eugène Darmois, Professeurs à la Sorbonne, pour le bienveillant intérêt avec lequel ils ont suivi mes recherches. Je remercie également M. l'Administrateur de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu m'accorder.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Polarité des molécules.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 mars 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

